N° d'Enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 8742

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VII

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

Spécialité : Chimie Organique Physique

par

Rodrigo HERNANDEZ

Sujet de la Thèse : POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION DE CÉTONES ET D'ALDÉHYDES ALIPHATIQUES.
MESURE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE ET PAR SPECTROSCOPIE PHOTOÉLECTRONIQUE ET DÉTERMINATION DES EFFETS DE STRUCTURE.

Soutenue le 26 Juin 1973 devant la Commission d'Examen composée de :

MM. J.E. DUBOIS — *Président*
G. MOUVIER — *Examinateurs*
C. GEORGOULIS — *Examinateurs*

N° d'Enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 8742

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VII

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

Spécialité : Chimie Organique Physique

par

Rodrigo HERNANDEZ

Sujet de la Thèse : POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION DE CÉTONES ET D'ALDÉHYDES ALIPHATIQUES.
MESURE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE ET PAR SPECTROSCOPIE PHOTOÉLECTRONIQUE ET DÉTERMINATION DES EFFETS DE STRUCTURE.

Soutenue le 26 Juin 1973 devant la Commission d'Examen composée de :

MM. J.E. DUBOIS — *Président*
G. MOUVIER — *Examinateurs*
C. GEORGOULIS — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Physico-Chimie Instrumentale de l'Université Paris VII, sous la direction de Monsieur le Professeur G. MOUVIER.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur G. MOUVIER pour l'accueil qu'il m'a réservé et la sollicitude avec laquelle il m'a encouragé durant la progression de mes recherches.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS pour l'honneur qu'il me fait de présider le Jury de cette thèse. Je remercie également Monsieur C. GEORGOULIS, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a accepté de faire partie de ce Jury, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Je tiens à remercier tous mes camarades de laboratoire pour leur amicale collaboration et la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée. Je remercie plus spécialement Messieurs A. SALESSE et C. BEAUGRAND pour l'aide apportée dans la partie expérimentale de ce travail, ainsi que Monsieur P. MASCLET pour les conseils qu'il m'a prodigués et l'intérêt avec lequel il a suivi mes recherches.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur BOSSERDET, qui a réalisé les figures illustrant le texte de ce travail.

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION	I
CHAPITRE 1 - FRAGMENTATION DES CETONES EN SPECTROMETRIE DE MASSE	1
CHAPITRE 2 - IONISATION ET PRINCIPES DE BASE DE LA THEORIE DES SPECTRES DE MASSE	6
2.1. Phénomène d'ionisation et principe de Franck-Condon	6
2.2. Distribution d'énergie dans les ions moléculaires	10
2.3. Conversion interne d'énergie	12
2.4. Principes de base de la théorie des spectres de masse	15
2.5. Energie d'activation et "kinetic shift"	20
CHAPITRE 3 - TECHNIQUES DE DETERMINATION DE POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION	25
3.1. Spectroscopie d'absorption dans le vide ultraviolet	25
3.2. Détermination des potentiels d'ionisation et d'apparition par impact électronique	27
3.2.1. Méthodes d'extrapolation linéaire	
3.2.2. Méthodes du point d'extinction	
3.2.3. Méthodes logarithmiques	
3.2.4. Méthode de Morrison et autres méthodes dérivées de celle-ci	
3.3. Impact photonique ou photoionisation	37
3.4. Spectroscopie photoélectronique	39
3.4.1. Généralités	
3.4.2. Instrumentation	
3.4.3. Etalonnage du spectre	
3.5. Comparaison des différentes méthodes de détermination de potentiels d'ionisation et d'apparition	43

Pages

CHAPITRE 4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX : MESURE DES POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION 47

4.1. Mesure par la technique d'impact électronique des potentiels d'ionisation et d'apparition d'alcoylcétones. 49

4.1.1. Partie expérimentale 49

4.1.1.1. Produits étudiés

4.1.1.2. Description de l'appareil

4.1.1.3. Conditions expérimentales et mode opératoire pour la détermination des PI et PA

4.1.1.4. Traitement des données

4.1.2. Résultats 54

4.2. Mesure par spectroscopie photoélectronique du premier et du deuxième potentiel d'ionisation d'alcoylcétones et d'aldéhydes aliphatiques 59

4.2.1. Partie expérimentale 59

4.2.1.1. Produits étudiés

4.2.1.2. Appareillage

4.2.1.3. Détermination des potentiels d'ionisation

4.2.2. Résultats 61

CHAPITRE 5 - COMPARAISON DES POTENTIELS D'IONISATION OBTENUS PAR LES DEUX TECHNIQUES ET ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE L'IONISATION ET DE LA FRAGMENTATION 67

5.1. Comparaison des résultats sur les potentiels d'ionisation par la technique d'impact électronique et par spectroscopie photoélectronique 67

5.2. Loi de seuil et état électronique de l'ion moléculaire 70

5.3. Aspects thermodynamiques de l'ionisation 71

5.3.1. Influence de la température sur le potentiel d'ionisation

5.3.2. Chaleur de formation des ions moléculaires

5.4. Aspects thermodynamiques de la fragmentation 75

5.4.1. Effet de température sur les potentiels d'apparition des ions fragments 75

Pages

5.4.2. Calcul des chaleurs de formation des ions fragments 77

5.4.3. Calcul du "kinetic shift" 82

5.5. Calcul des constantes de vitesse de fragmentation de l'ion moléculaire de la butanone-2 84

CHAPITRE 6 - EFFETS DE STRUCTURE SUR LE PREMIER ET SUR LE DEUXIEME POTENTIEL D'IONISATION DES ALCOYLCETONES ET DES ALDEHYDES ALIPHATIQUES 87

6.1. Effets structuraux sur le premier potentiel d'ionisation 87

6.1.1. Effets prépondérants sur le premier potentiel d'ionisation 88

6.1.1.1. Degré de substitution

6.1.1.2. Effet inducteur

6.1.2. Interaction "à travers l'espace" 91

6.1.3. Caractère de l'électron arraché 95

6.2. Effets structuraux sur le deuxième potentiel d'ionisation des alcoylcétones et des aldéhydes aliphatiques - Nature de l'électron arraché 96

6.2.1. Degré de substitution 96

6.2.2. Nombre d'atomes de carbone 97

6.2.3. Effets secondaires 99

6.2.4. Nature de l'électron arraché 101

6.2.5. Structure vibrationnelle 101

CONCLUSION 103

BIBLIOGRAPHIE 106

INTRODUCTION

La détermination des potentiels d'ionisation des molécules polyatomiques et, notamment la mesure du premier potentiel d'ionisation, présente un grand intérêt en chimie organique. Le premier potentiel d'ionisation, correspondant à l'arrachement de l'électron de la plus haute orbitale occupée, fournit de précieux renseignements en ce qui concerne la distribution électronique dans la molécule et dans l'ion moléculaire formé. La mesure des différents potentiels d'ionisation, pour une molécule donnée, permet de connaître la nature de l'électron arraché lors de chaque mode d'ionisation et la structure vibrationnelle de l'ion.

Les valeurs expérimentales de ces potentiels d'ionisation, et surtout du premier, constituent également un ensemble de paramètres indispensable dans les approches semi-empiriques des calculs de fonctions d'onde et de niveaux énergétiques dans la molécule.

Différentes techniques et de nombreuses méthodes ont été utilisées pour la mesure des potentiels d'ionisation ; beaucoup parmi celles-ci sont applicables à la mesure de potentiels d'apparition d'ions issus de l'ion moléculaire par fragmentation.

La détermination du potentiel d'apparition d'un ion fragment permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de l'ion moléculaire. Il est également possible de calculer approximativement la constance de vitesse de cette réaction en fonction de l'énergie interne de l'ion parent et, dans certains cas, de faire une étude de réactions compétitives et consécutives qui sont à

l'origine d'un spectre de masse. Un autre intérêt de la mesure des potentiels d'ionisation et des potentiels d'apparition réside dans la possibilité de calculer les chaleurs de formation de ces ions et d'autres grandeurs thermodynamiques.

Pour les cétones et pour les aldéhydes, il est admis (1) que le premier électron arraché appartient au doublet libre de l'oxygène. Le premier potentiel d'ionisation a été mesuré par différentes techniques pour les produits les plus simples. En spectrométrie de masse, les résultats trouvés ne constituent pas un ensemble cohérent ou ne concernent qu'un nombre réduit de composés.

Le potentiel d'apparition de certains ions fragments a été mesuré, mais les résultats obtenus sont parfois incompatibles ; il y a désaccord surtout quant à l'"excès d'énergie" de la fragmentation.

La compétitivité des réactions de coupure de liaison C-C en α de CO dans l'ion moléculaire des cétones, peut être étudiée par la mesure des potentiels d'apparition des ions fragments formés. En prenant une série de cétones susceptibles de donner des ions de même structure, il doit être possible de calculer les chaleurs de formation de ces ions avec précision et de déterminer l'excès d'énergie de la fragmentation dans chaque cas.

Pour les cétones et pour les aldéhydes, le départ du premier électron est favorisé par la présence des (ou du) substituants sur le groupe carbonyle, foyer de la molécule. Cependant, l'influence des substituants sur le doublet libre de l'oxygène doit être faible puisqu'elle s'exerce à travers le carbone sp^2 . Aussi faut-il utiliser une technique précise de mesure pour étudier la variation du premier potentiel d'ionisation avec les changements de

structure de la molécule. Une méthode de choix est la spectroscopie photoélectronique, qui permet également la mesure des potentiels d'ionisation supérieurs.

Nous avons entrepris de mesurer le potentiel d'ionisation d'une série d'alcoylcétones par spectrométrie de masse, et d'une vaste population de cétones et d'aldéhydes aliphatiques par spectroscopie photoélectronique (SPE). La mesure par spectrométrie de masse nous a, non seulement permis de commencer cette étude avant l'acquisition d'un appareil SPE, mais aussi de mesurer les potentiels d'apparition des ions fragments. La technique de spectroscopie photoélectronique, plus récente, est également plus précise ; elle nous a permis d'étudier la variation du premier et du deuxième potentiel d'ionisation des produits carbonylés, en fonction des substituants alcoyles modifiant la structure de la molécule.

Après des rappels sur la fragmentation des cétones en spectrométrie de masse (Chapitre 1), sur l'ionisation et les principes de base de la théorie des spectres de masse (Chapitre 2), et sur les différentes techniques de mesure de potentiels d'ionisation et de potentiels d'apparition (Chapitre 3), nous présentons nos résultats (Chapitre 4).

La comparaison des valeurs trouvées pour le potentiel d'ionisation des cétones étudiées par les deux techniques, nous permet de déduire la validité de notre méthode par spectrométrie de masse (Chapitre 5). La mesure des potentiels d'apparition des ions fragments étudiés nous a permis de calculer les chaleurs de formation de ceux-ci, et de déterminer l'excès d'énergie de chaque fragmentation.

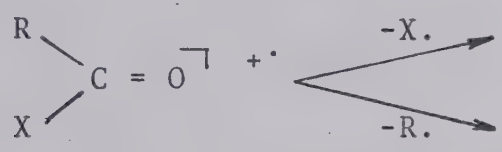
Dans le Chapitre 6 nous examinons les différents facteurs ayant une influence sur la valeur du premier et du deuxième potentiel d'ionisation, tels que le degré de substitution sur le groupe carbonyle, l'effet inducteur des substituants, le nombre d'atomes de carbone de ces substituants alcoyles, etc. La nature de l'électron est discutée pour chaque mode d'ionisation.

C H A P I T R E 1

FRAGMENTATION DES CETONES EN SPECTROMETRIE DE MASSE

Les cétones, en tant que produits carbonylés, présentent plusieurs fragmentations caractéristiques :

- une réaction type de ces composés est la rupture de la liaison en α du groupe carbonyle probablement induite par l'électron célibataire de CO, la charge positive étant localisée sur l'atome d'oxygène (1) :



(1.1a)

(1.1b)

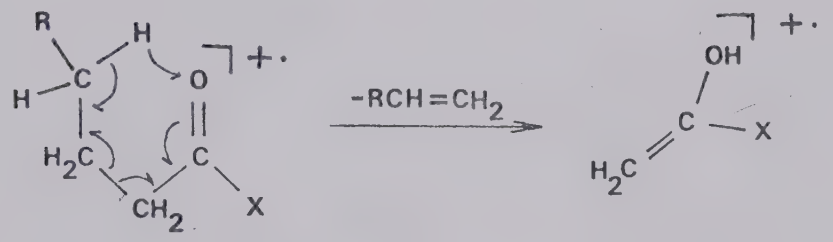
Pour les alcoylcétones asymétriques, lorsque R et R' sont des radicaux n-alcoyles (X = R' , R > R') (2), le fragment formé par perte du radical R. à partir de l'ion moléculaire donne un pic important dans le spectre de masse pour une énergie élevée du faisceau électronique. En revanche, à basse énergie (10 - 12 eV) ce pic est inférieur au pic obtenu par perte de R'. D'après la théorie de la spectrométrie de masse (que nous expliquerons dans le Chapitre 2) on en déduit que la réaction de perte de R' a une énergie d'activation plus faible, ce qui est d'ailleurs confirmé par les abondances relatives des pics métastables (*)

(*) Un ion métastable est un ion qui subit la réaction $m_1^+ \rightarrow m_2^+ + (m_1 - m_2)$ après être sorti de la source mais avant d'arriver au collecteur. Il est donc accéléré en tant qu'ion de masse m_1^+ et analysé en tant qu'ion de masse m_2^+ ; il est collecté à la masse apparente $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$

En général ces réactions sont suivies de l'élimination d'une molécule de CO , confirmée par la présence d'un pic métastable :

$$R - C \equiv O^{\urcorner +} \xrightarrow[m^*]{-\ CO} R^+ \qquad (1.2)$$

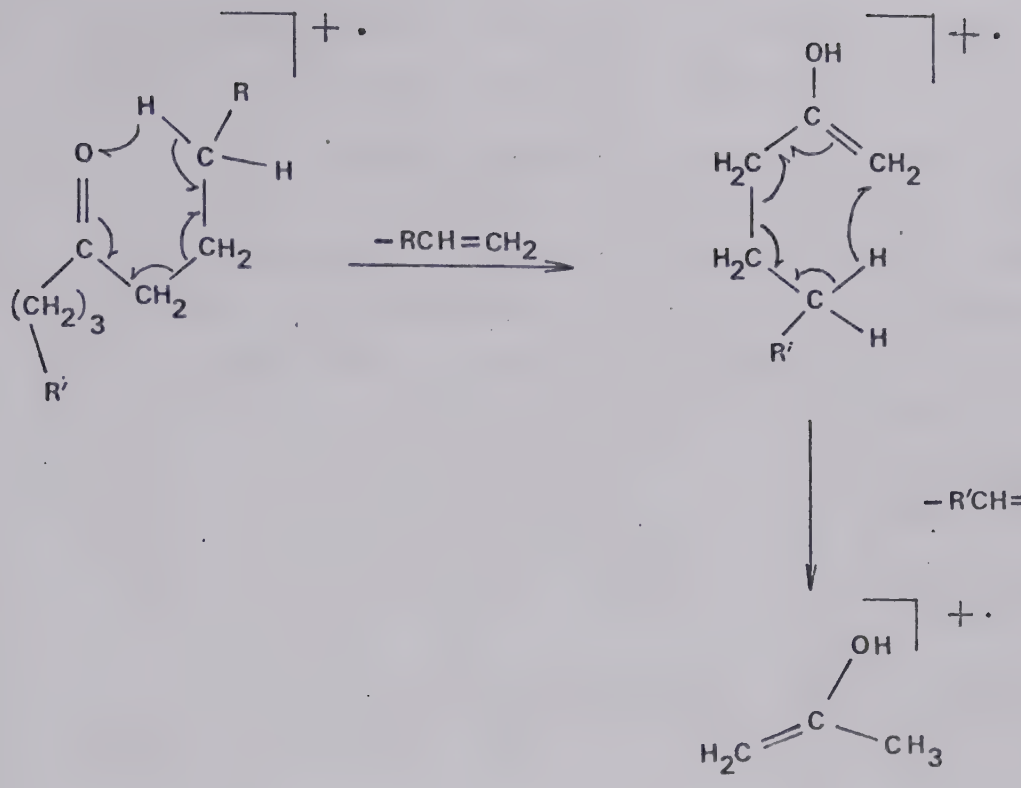
- Les composés carbonylés comportant un ou plusieurs atomes d'hydrogène en γ du groupe CO subissent un réarrangement de McLafferty (3) analogue à celui appelé Norrish Type II, observé pour les cétones en photochimie ; ce mécanisme concerté à six centres implique la coupure de la liaison en β de la même chaîne.



(1.3)

La masse de l'ion obtenu dépendra du substituant X , qui n'est pas directement impliqué dans le réarrangement, ainsi que des éventuels substituants sur le carbone en α de la chaîne portant l'hydrogène migrateur.

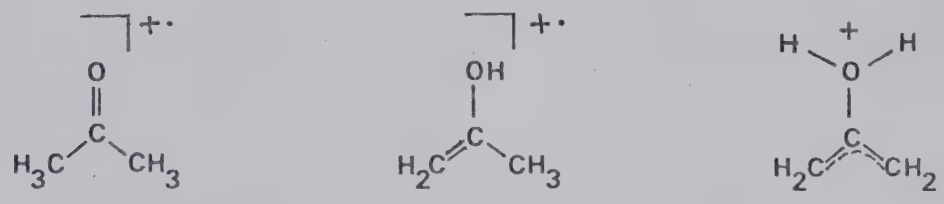
Les dialcoylcétones ayant des H -γ dans chaque substituant, subissent deux réarrangements de McLafferty consécutifs, dont le deuxième donne le pic de masse 58.



(1.4a)

(1.4b)

Plusieurs auteurs se sont intéressés au problème de la structure de l'ion $C_3H_6O^{+\cdot}$; les trois structures suivantes ont été postulées :



I II III

Parmi celles-ci, la structure I n'est obtenue que par ionisation de l'acétone ; la forme énolique (II) est donnée par le réarrangement de McLafferty ; la structure III a été proposée également dans le cas d'un double réarrangement (4). Il semble probable cependant (5) (6) que le fragment m/e = 58 est obtenu par migration d'un H - γ vers le carbone en α du CO de l'autre chaîne, ce qui donne la

structure II (Voir réaction 1.4b). Celle-ci pourrait s'isomériser après pour donner la structure III.

Le réarrangement qui implique le substituant le plus grand est en général favorisé par rapport à l'autre. Il est également intéressant de noter que les hydrogènes subissent des réarrangements de McLafferty préférentiellement dans l'ordre suivant : tertiaires > secondaires > primaires. Le caractère spécifique de cette réaction est en rapport avec les règles stériques de recouvrement de l'orbitale de l'électron célibataire de l'oxygène. La force motrice est le transfert du radical H. (bien que la possibilité de transfert de H^+ ou H^- ait aussi été discutée (7)).

- Un troisième type de réaction commune aux produits carbonylés est la rupture de la liaison en γ de CO :

$$R\text{-}CH_2\text{-}\overset{\gamma}{\overset{\frown}{CH_2}}\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}\overline{X}^{+\cdot} \xrightarrow{(-RCH_2\cdot)} CH_2=CH\text{-}\underset{X}{C}=\overline{OH}^{+\cdot} \qquad (1.5$$

Cette réaction se présente apparemment comme une simple rupture de liaison, mais il a été démontré par marquage isotopique (8) qu'elle est associée à un réarrangement d'hydrogène à partir du fragment neutre en formation ($RCH_2\cdot$) vers l'oxygène du carbonyle ; ceci est suivi d'un transfert réciproque d'hydrogène du carbone adjacent à CO vers RCH_2..

Il est intéressant de remarquer que les cétones illustrent très bien la règle de parité des électrons, valable pour les produits comportant des atomes C et H ou C, H et O (9). Rappelons cette règle :

a) Un ion radicalaire ($M^{+\cdot}$) se fragmente pour donner un ion à nombre pair d'électrons et un radical (ex : réactions 1.1a , 1.1b) ou bien un autre ion radicalaire et une molécule à nombre pair d'électrons (ex : réaction 1.3).

b) Un ion à nombre pair d'électrons donne par fragmentation un ion analogue et une molécule à nombre pair d'électrons (ex : réaction 1.2), mais jamais un ion radicalaire et un radical ; ceci est lié à la plus grande stabilité relative d'un radical à nombre pair d'électrons par rapport à celle d'un ion radicalaire.

CHAPITRE 2

IONISATION ET PRINCIPES DE BASE DE LA THEORIE DES SPECTRES DE MASSE

2.1. PHENOMENE D'IONISATION ET PRINCIPE DE FRANCK-CONDON

Lorsqu'un électron est arraché d'une orbitale de la molécule, il se forme un ion moléculaire dans un état électronique déterminé d'énergie I_{el} , qui peut être dans des états vibrationnel et rotationnel excités d'énergies E_{vib} et E_{rot} respectivement. Il existe la relation $I_{el} > E_{vib} > E_{rot}$ entre ces différentes formes d'énergie.

Le phénomène d'ionisation aura lieu en un temps (environ 10^{-15} sec.), très court par rapport à une vibration moléculaire (au moins 10^{-13} - 10^{-14} sec.) ; la transition se produira sans changement des distances internucléaires et suivra la règle de Franck-Condon (10) qui exige que la configuration et les moments des noyaux ne varient pas pendant cette transition.

La probabilité de transition $P_{v'v''}$ du niveau vibrationnel v'' de la molécule au niveau vibrationnel v' de l'ion est donnée par l'équation de Born-Oppenheimer :

$$P_{v'v''} = \{G_{e'e''}\}^2 \{\int \psi_{v'} \psi_{v''} \, dr\}^2 \qquad (2.1)$$

où $G_{e'e''}$ est le moment de transition électronique, considéré constant dans cette approximation ;

$\int \Psi_{v'} \Psi_{v''} dr$ est appelée intégrale de recouvrement vibrationnel et r est la distance internucléaire.

Sur la Figure 1 sont représentées des courbes d'énergie potentielle hypothétiques pour une molécule diatomique qui illustrent différents cas possibles. La courbe inférieure correspond à l'état fondamental de la molécule, pour laquelle la distance internucléaire d'équilibre est r''_e ; à température ambiante seul le niveau vibrationnel $v'' = 0$ est peuplé. La fonction d'onde $\psi v''$ a une valeur maximum pour la distance internucléaire d'équilibre r''_e ; en dehors de la zone hachurée $\psi v'' = 0$ et $\int \psi v' \psi v'' = 0$. La probabilité de transition est donc nulle.

Les courbes supérieures correspondent à des états électroniques de l'ion obtenus par arrachement d'un électron de différentes orbitales moléculaires. L'état ionique fondamental ($\tilde{X}$) est formé par arrachement d'un électron de la plus haute orbitale occupée et correspond au premier potentiel d'ionisation (1er PI, appelé en général potentiel d'ionisation tout court) ; ($\tilde{A}$), ($\tilde{B}$) et ($\tilde{C}$) représentent des états électroniques appelés excités, correspondant aux 2e PI, 3e PI, etc... (*)

Nous rappelons que, dans la limite de validité de l'approximation de Koopman (11), le potentiel d'ionisation est égal en valeur absolue, mais de signe contraire, à l'énergie de l'orbitale à laquelle appartenait l'électron arraché :

$$PI_n = - E_n \qquad (2.2)$$

Chacun de ces ions ($\tilde{X}$), ($\tilde{A}$), ($\tilde{B}$) et ($\tilde{C}$) possède différents états vibrationnels $v' = 1, 2, 3 \ldots$ et chaque état électronique présente donc une structure vibrationnelle fine (à laquelle se superposent des structures rotationnelles non résolues).

(*) Il est important de remarquer qu'en spectrométrie de masse, au contraire, le premier et deuxième potentiels d'ionisation de la molécule M désignent les potentiels d'apparition de l'ion moléculaire $M^{+\cdot}$ et celui de l'ion doublement chargé M^{++} (qui apparaît donc à M/2).

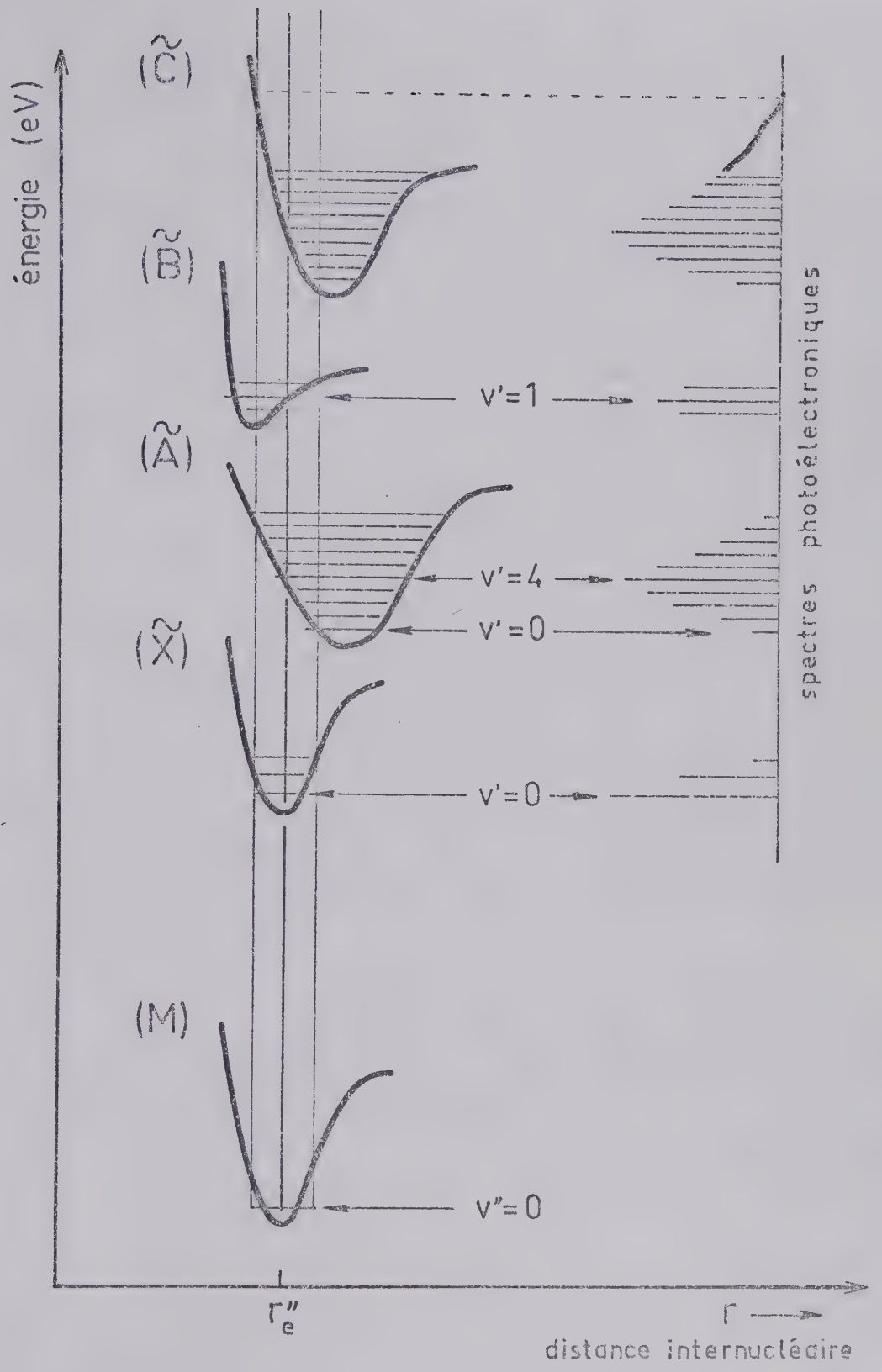


FIG. 1 - Principe de Franck-Condon et spectres photoélectroniques ; (M) désigne la molécule, ($\tilde{X}$) l'état fondamental de l'ion moléculaire et ($\tilde{A}$) ($\tilde{B}$) et ($\tilde{C}$) des états électroniques excités.-

La transition $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ est appelée transition adiabatique et l'énergie requise pour arracher l'électron est appelée "potentiel d'ionisation adiabatique" ($PI_{adiab.}$). Le"potentiel d'ionisation vertical" ($PI_{vert.}$) est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'une orbitale de la molécule et obtenir simultanément un ion dans l'état vibrationnel le plus probable $v' \geqslant 0$.

D'après le principe de Franck-Condon et l'équation de Born-Oppenheimer, l'état ionique vibrationnel le plus probable est celui de plus faible énergie susceptible d'avoir, grâce à son mouvement de vibration, une distance internucléaire égale à celle de la molécule. Pour les ions ($\tilde{X}$), ($\tilde{A}$) et ($\tilde{B}$) de la Figure 1, les états vibrationnels les plus probables sont respectivement $v' = 0$, $v' = 4$ et $v' = 1$. Les autres transitions sont possibles, mais ont une probabilité moindre.

A droite de la Figure 1 sont représentés des spectres, dont chacun correspond à un état électronique, que l'on obtiendrait par spectroscopie photo-électronique, technique discutée dans le chapitre suivant. Plusieurs cas se présentent :

($\tilde{X}$) - Cet état correspond au départ d'un électron non liant ; la distance internucléaire d'équilibre n'est pas changée ($r'_e = r''_e$), donc $\psi v'$ est maximum pour $\psi v''$ maximum. La transition $v' = 0 \leftarrow v'' = 0$ est la plus probable et le premier pic est le plus important du spectre. Dans ce cas-là les PI adiabatique et vertical coïncident.

($\tilde{A}$) - Correspond à l'arrachement d'un électron très liant; la liaison étant relâchée, $r'_e > r''_e$; $\psi v'$ est maximum pour r'_e et l'intégrale de recouvrement a une valeur maximum pour $v' > 0$ (dans notre exemple la

transition la plus probable est $v' = 4 \leftarrow v''=0$; il s'avère que $PI_{vert.} > PI_{adiab.}$

($\tilde{B}$) - Arrachement d'un électron anti-liant ; $r'_e < r''_e$, et la transition la plus probable a lieu pour $v' > 0$ (ici $v'' = 1$).

($\tilde{C}$) - Correspond au départ d'un électron très liant ; l'ionisation a lieu jusqu'à arriver à un état dissociatif à partir duquel on obtient un continuum sur le spectre.

Une indication supplémentaire sur le caractère de l'électron arraché est obtenue si on compare les fréquences de vibration excitées de l'ion et les fréquences de l'état fondamental de la molécule. Dans un état déterminé, les énergies des niveaux vibrationnels sont données par :

$$E = (v + \frac{1}{2}) \quad h\omega \qquad (2.3)$$

où v est le nombre quantique vibrationnel et ω la fréquence de vibration :

$$\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (2.4)$$

(μ : masse réduite).

Or, la constante de force k est une mesure de la courbure au point r_e de la courbe de potentiel ; elle est donc liée à l'énergie de dissociation de la liaison.

Si un électron non liant est arraché, il ne devrait pas y avoir de changement pour k et ω ; dans le cas d'un électron liant, k' et ω' pour l'ion seront inférieurs à k" et ω'' pour la molécule. En revanche, le départ d'un électron anti-liant devrait entraîner pour l'ion une augmentation de la constante de force et donc, de la fréquence de vibration, par rapport aux valeurs pour la

molécule. Dans la pratique celà ne peut être appliqué que qualitativement. En général l'arrachement d'un électron non liant produit une faible diminution de ω ; celui d'un électron liant entraîne une diminution de ω plus importante (qui peut aller jusqu'à 50 %) et l'arrachement d'un électron anti-liant ne produit qu'une légère augmentation de ω.

La résolution de la structure fine nous permet donc, en comparant les fréquences de vibration relatives de l'ion et la molécule de confirmer notre idée sur le caractère liant, anti-liant ou non liant de l'électron arraché.

Le modèle n'est rigoureux que pour les molécules diatomiques. Pour les molécules polyatomiques plusieurs difficultés surgissent : il y a variation d'angle de liaisons, plusieurs modes de vibration différents peuvent être excités simultanément par ionisation à partir d'une orbitale déterminée ;en outre, il ne s'agit plus de courbes d'énergie potentielle mais d'hyper-surfaces à n-dimensions; une orbitale peut être liante entre deux atomes et antiliante entre deux autres, etc...

Néanmoins le modèle reste valable pour des prédictions semi-quantitatives.

2.2.DISTRIBUTION D'ENERGIE DANS LES IONS MOLECULAIRES

Lors de l'ionisation par impact électronique, l'électron, d'énergie nominale V supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule, interagit avec celle-ci pour donner un ion moléculaire $M^{+\cdot}$. Selon le degré de cette interaction, l'électron cèdera en partie son énergie V et l'ion $M^{+\cdot}$ résultant sera dans un certain état électronique

(d'énergie I_{el}) et aura en plus une énergie vibrationnelle (E_{vib}) et rotationnelle (E_{rot}) . Les ions formés présenteront une distribution d'énergie interne P(E) dont les bornes sont O et V + U - PI.(U est l'énergie thermique initiale de la molécule).

En utilisant la technique de l'impact électronique, il n'est pas possible de connaître cette distribution d'énergie. Si une loi de seuil linéaire existe pour l'ionisation, P(E) devrait être donnée par la dérivée seconde du courant ionique total en fonction de V ; dans la pratique la loi de seuil n'est pas linéaire pour des énergies de quelques eV au-dessus du seuil d'ionisation et la dérivée seconde devient négative (12). Des formules empiriques ont souvent été utilisées pour calculer P(E) (13).

Cependant la forme de la courbe de distribution est donnée expérimentalement par les spectres photoélectroniques (14).(La technique de spectroscopie photoélectronique (SPE) sera discutée au Chapitre suivant). Bien que les niveaux accessibles en SPE le soient aussi en impact électronique, les probabilités de transition à ces niveaux ne sont pas les mêmes dans les deux techniques. La fonction de distribution d'énergie interne de l'ion moléculaire dans le cas de la technique d'impact électronique, pour V≈20eV à la température T , peut être obtenue par convolution du spectre photoélectronique et de la fonction de distribution de l'énergie thermique à la température T (15).

Il faut cependant remarquer que les règles de sélection en impact électronique sont moins strictes qu'en SPE du fait que deux électrons (capables de transférer un moment angulaire de spin) quittent le complexe de transition. Il existe donc des états électroniques excités susceptibles d'être peuplés par impact électronique et non en spectroscopie photoélectronique.

Par ailleurs, lorsqu'un produit est bombardé par un faisceau électronique, il peut se former des molécules très excitées vibrationnellement qui, par éjection spontanée d'un électron, tombent dans un état électronique déterminé. Ce phénomène d'"autoionisation" joue un rôle très différent en SPE , du fait de l'utilisation d'une énergie fixe hν(en général 21,217 eV). Les états d'autoionisation d'énergie différente à hν sont inaccessibles (16).

Néanmoins, pour la plupart des molécules il y a une correspondance entre les spectres photoélectroniques et les spectres de masse (≃20 eV). Dans la pratique d'ailleurs, P(E) a en général une faible valeur pour V > 20 eV.

2.3. CONVERSION INTERNE D'ENERGIE

Une différence fondamentale existe donc entre la situation en spectrométrie de masse et celle observée en chimie de solution ou dans la plupart des réactions à l'état gazeux. En spectrométrie de masse, la pression - de l'ordre de 10^{-6} Torr - exclut les collisions "inter-moléculaires" ; les ions restent à l'état de non équilibre et présentent une certaine distribution d'énergie. En revanche, la situation courante en cinétique c'est que les molécules subissent continuellement des variations d'énergie interne par collisions. (Il en résulte une distribution de Maxwell-Boltzmann des énergies, en fonction de la température).

Le transfert d'énergie ne pouvant pas avoir lieu, en l'absence de transitions radiatives (perte d'énergie par expulsion d'un photon) l'énergie totale de l'ion doit être constante :

$$E = I_{el} + E_{vib} + E_{rot} \qquad (2.5)$$

La restriction du moment angulaire établit que si des collisions n'ont pas lieu, les énergies vibrationnelle et rotationnelle ne sont pas interconvertibles, et

$$I_{el} + E_{vib} = \text{constante} \qquad (2.6)$$

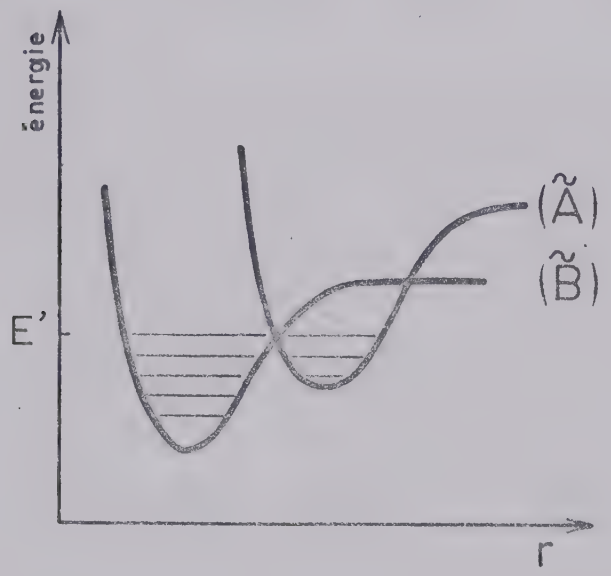


FIG. 2 - Conversion interne d'énergie entre deux états électroniques de l'ion moléculaire.

Par analogie avec des molécules diatomiques, considérons deux états électroniques dont les surfaces de potentiel se coupent et sont par conséquent en équilibre pour des ions d'énergie interne E' (Voir Fig.2). Le processus par lequel l'état électronique excité $\tilde{A}$ est converti à l'état électronique $\tilde{B}$ est appelé "conversion interne". L'état $\tilde{B}$ ayant une énergie électronique inférieure, l'intersection des surfaces d'énergie potentielle produit une conversion d'énergie électronique en énergie vibrationnelle ; celle-ci peut avoir lieu, si les oscillateurs sont anharmoniques et efficacement couplés, en un temps comparable à celui des vibrations moléculaires (10^{-14} sec.).

Il est donc possible de peupler des états électroniques peu excités (et même l'état fondamental de l'ion) à partir d'états plus excités, par intersection de surfaces d'énergie potentielle , et d'autant plus facilement que la densité des états électroniques (nombre d'états/énergie électronique) est élevée.

Ces états ainsi peuplés seront excités vibrationnellement et pourront donner lieu à un fragment ionique à une vitesse relativement élevée (10^{-9} - 10^{-14} sec.) Si la réaction n'a pas lieu, étant donné que l'ion ne peut pas se désactiver par collisions, $\tilde{B}$ peut se reconvertir à $\tilde{A}$. La décomposition est cependant plus facile à partir de $\tilde{B}$, état ionique pour lequel on a un plus grand nombre de quanta vibrationnels et une plus haute dégénérescence des niveaux énergétiques, ce qui augmente la possibilité de distribuer l'énergie vibrationnelle dans un nombre donné de liaisons. Si l'ion arrive à avoir un temps de vie de 10^{-8} sec. il peut perdre son énergie en excès par émission d'un photon.

Pour les molécules complexes il n'existe pas, à ce jour, d'information sur le nombre d'états électroniques et les états vibrationnels associés auxquels l'excitation peut avoir lieu. Lorsque l'énergie interne augmente, la densité des états ainsi que le nombre d'intersections des surfaces d'énergie potentielle augmente ; les vibrations deviennent plus anharmoniques et la distribution vers d'autres liaisons est plus facile.

L'énergie d'excitation initialement localisée peut donc être distribuée dans l'ion par conversion intramoléculaire; ceci est supposé avoir lieu à une vitesse élevée par rapport à la vitesse de fragmentation, ce qui constitue une des principales hypothèses de la théorie du quasi-équilibre (QET).

2.4. PRINCIPES DE BASE DE LA THEORIE DES SPECTRES DE MASSE

Les processus ioniques à l'origine d'un spectre de masse peuvent être considérés comme une série de réactions de décomposition unimoléculaires, compétitives et consécutives. La théorie qui paraît le mieux rendre compte de ces phénomènes de fragmentation des molécules polyatomiques ionisées est la théorie statistique des spectres de masse, développée par Rosenstock et coll. (17), et appelée théorie du quasi-équilibre (QET). Cette théorie est assez générale pour ne pas tenir compte de l'agent qui produit l'ionisation et repose sur les hypothèses suivantes :

Lorsque l'énergie transmise à la molécule est supérieure à son potentiel d'ionisation, il se forme un ion moléculaire en général dans un état électronique excité. L'énergie initiale d'excitation se distribue sur tous les degrés de liberté de la molécule ionisée, à une vitesse comparable à celle des vibrations moléculaires, par des conversions internes d'énergie. Le nombre d'états électroniques accessibles est élevé. Pour les ions moléculaires polyatomiques, les intersections des hypersurfaces d'énergie potentielle relatives à ces états sont nombreuses. Ces transitions non radiatives conduisent à des états électroniques peu excités et même à l'état fondamental de l'ion.

La dissociation est suffisamment lente pour ne se produire qu'après la distribution d'énergie et lorsqu'un nombre suffisant de quanta d'énergie s'est emmagasiné dans la liaison qui devient la coordonnée de réaction. Les ions fragments issus d'une première décomposition peuvent avoir assez d'énergie pour se décomposer à leur tour, et donner de façon analogue des fragments secondaires.

Si on veut étudier dans quelle mesure deux réactions (ou davantage) entrent en compétition il est nécessaire de calculer la constante de vitesse k pour chaque énergie interne donnée E , du fait qu'il existe une distribution énergétique pour l'ion moléculaire M^+.

Dans sa forme originelle et plus simple de la théorie du quasi-équilibre, la relation entre la constante de vitesse k et l'énergie interne E de l'ion a été exprimée comme suit :

$$k(E) = \sigma . \nu \left(\frac{E - E_o}{E}\right)^{s-1} \qquad (2.7)$$

où : σ est le "facteur de symétrie" ou de chemins réactionnels équivalents pour la réaction envisagée.

E_o est l'énergie d'activation de la réaction.

ν le facteur de fréquence, et

s le nombre d'oscillateurs de l'ion parent.

Dans le cas où $E >> E_o$, $(E - E_o)/E \simeq 1$ et $k \rightarrow \nu$ (si $\sigma = 1$) ; nous supposons que le facteur ν est constant quelle que soit la réaction. Dans le cas d'une simple coupure de liaison, il peut être assimilé à la fréquence de vibration de cette liaison. Lorsque $E \gtrsim E_o$ l'énergie d'activation a une influence beaucoup plus grande que ν sur la valeur de k .

Le nombre d'oscillateurs s (ou nombre de modes de vibration) est donné par 3n - 6 pour des molécules polyatomiques non linéaires , n étant le nombre d'atomes de la molécule. En réalité, la formule 2.7 est mieux adaptée si nous prenons pour s le nombre "effectif" d'oscillateurs : on choisit arbitrairement un demi, un tiers ou même un cinquième de 3n - 6 , notamment pour des valeurs de

E proches du seuil de fragmentation. Ceci produit une augmentation plus rapide de k avec E (ce qui traduit mieux les abondances ioniques calculées à partir des valeurs de k(E) (18)).

Dans les réactions de réarrangement (exemple : perte de HCN à partir d'un ion moléculaire benzonitrile), il y a formation d'une nouvelle liaison, ce qui tend à diminuer l'énergie d'activation ; à l'état de transition, l'atome d'hydrogène doit prendre une orientation spécifique par rapport à l'atome qui l'accepte. La probabilité d'atteindre cette orientation n'étant pas très grande, la valeur de k est faible. La valeur du facteur de fréquence ν sera d'autant plus faible que la conformation du complexe de transition est rigide ("tight complex", par contraste avec le cas d'une simple coupure où il s'agit d'un "loose complex").

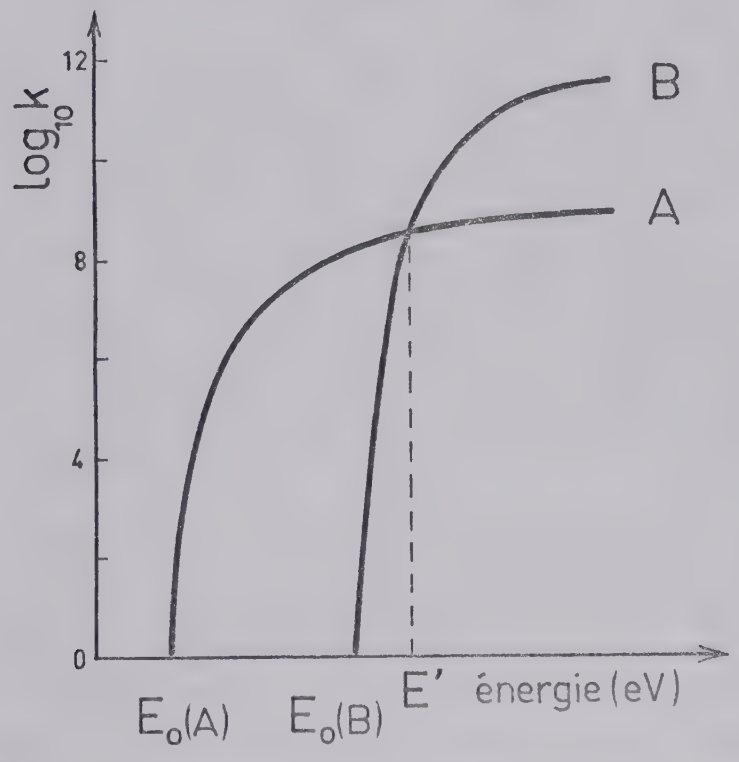


FIG.3 - Logarithme de la constante de vitesse de fragmentation en fonction de l'énergie interne de l'ion moléculaire, pour les réactions A et B.-

Dans un spectre de masse lorsque l'abondance d'un ion B^+ est plus élevée que celle d'un ion A^+ , il se peut que A^+ soit formé à des vitesses supérieures et inférieures à B^+ suivant les valeurs de E (Voir Fig. 3). En effet, si nous avons la relation $E_o(A) < E_o(B) < E'$, par exemple (où $E_o(A)$ et $E_o(B)$ sont les énergies d'activation des réactions qui produisent A^+ et B^+ respectivement, et E' l'énergie pour laquelle les deux constantes de vitesse sont égales), il s'avère que pour

$$E \leqslant E_o(A) \rightarrow k(A) = k(B) = 0 \qquad (2.8a)$$

$$E_o(A) < E \leqslant E_o(B) \rightarrow k(A) \neq 0 \ , \ k(B) = 0 \qquad (2.8b)$$

$$E_o(B) < E < E' \rightarrow k(A) > k(B) \qquad (2.8c)$$

$$E = E' \rightarrow k(A) = k(B) \qquad (2.8d)$$

$$E > E' \rightarrow k(A) < k(B) \qquad (2.8e)$$

L'ion A^+ peut donc être formé avec une vitesse k(A) supérieure (2.8c) , égale (2.8d) ou inférieure (2.8e) à celle de formation de l'ion B^+ , k (B).

Ceci se traduit par le fait que pour calculer des abondances ioniques (à comparer à celles observées) il est nécessaire de faire l'intégration des valeurs relatives de k pour chacune des réactions, sur tout le domaine de distribution d'énergie.

En général, pour des réactions compétitives, les énergies d'activation respectives ont plus d'importance que les facteurs de fréquence dans la détermination des abondances ioniques près du seuil de fragmentation, aussi bien pour les ions "normaux" que pour les ions métastables. Au contraire, pour des ions d'énergie interne élevée, les constantes de vitesse sont largement déterminées par les valeurs relatives des facteurs de fréquence.

L'équation 2.7 exprime assez bien en termes qualitatifs la variation de k en fonction de E, notamment si on prend pour s le nombre effectif d'oscillateurs. Elle est cependant souvent remplacée par l'équation de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus pour les réactions unimoléculaires, qui utilise l'énumération exacte des états (19) (20) et donne de bien meilleurs résultats :

$$k(E) = \frac{\sigma}{h} \cdot \frac{Z^{\dagger}}{Z^{*}} \cdot \frac{\Sigma P^{\dagger}(E - E_o)}{P^{*}(E)} \qquad (2.9)$$

où h : constante de Planck

Z : fonction de partition pour les degrés de liberté adiabatiques.

$\dagger$: se rapporte au complexe de transition

$*$: se rapporte à la molécule active (dans notre cas à l'ion moléculaire).

$P^{\dagger}(E - E_o)$: nombre d'états dans la configuration du complexe activé ayant une énergie inférieure ou égale à $E - E_o$.

$P^{*}(E)$: nombre d'états dans la configuration normale de l'ion moléculaire ayant une énergie comprise entre E et $E + dE$.

Pour atteindre une valeur correcte de k il faut calculer le nombre d'états accessibles de l'ion moléculaire et du complexe activé.

L'inconvénient de la grande complexité mathématique de la formule fait qu'en pratique on effectue un certain nombre d'approximations qui permettent d'établir des expressions simplifiées de la constante de vitesse, dont la limite est l'équation 2.7 . Ces approximations sont fondées sur des modèles représentant les degrés de liberté de l'ion moléculaire comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques,

ou bien d'oscillateurs et de rotateurs libres. Dans le premier cas on prend comme terme de fréquence le rapport

$$\prod_{i=1}^{s} \nu_i^* \Big/ \prod_{j=1}^{s-1} \nu_j^{\dagger} \qquad (2.10)$$

Une expression plus compliquée est obtenue si les degrés de liberté internes sont considérés comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques et de rotateurs internes. Pour les réactions de réarrangement, certains degrés de rotation sont bloqués, ce qui entraîne une lente augmentation de k avec E.

La théorie statistique des spectres de masse a été très utilisée sous sa forme la plus simple (2.7, voir 2.10) non seulement pour expliquer qualitativement des spectres mais aussi dans le calcul complet de ceux-ci (21). L'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux est en général satisfaisant pour des énergies élevées ; en revanche, pour des énergies proches du seuil de fragmentation cette approximation est insuffisante.

2.5. ENERGIE D'ACTIVATION ET "KINETIC SHIFT"

L'énergie minimum requise pour produire un ion A^+ dans la source est calculable à partir du potentiel d'apparition (PA) de cet ion. En général on assimile l'énergie d'activation E_o d'une réaction à la différence entre le potentiel d'apparition de l'ion formé et le potentiel d'ionisation de la molécule. Il est très important cependant de savoir dans quelle mesure cette différence PA - PI représente l'énergie d'activation.

Le problème est qu'en réalité PA - PI ne représente pas l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition, mais plutôt l'énergie requise pour que la réaction ait lieu à une vitesse de l'ordre de 10^5 s^{-1} (au moins). L'ion fragment doit, en effet être formé en quelques μs pour qu'on puisse le détecter comme tel à l'aide d'un spectromètre de masse. Le supplément d'énergie à fournir entre PA - PI et E_o est appelé le "kinetic shift". On obtient un ordre de grandeur du "kinetic shift", en calculant $E - E_o$ à partir de l'expression classique de la vitesse de réaction en fonction de l'énergie interne (voir section précédente) :

$$k(E) = \sigma.\nu \left(\frac{E - E_o}{E}\right)^{s-1} \simeq 10^5\ s^{-1} \qquad (2.11)$$

Nous pouvons en déduire que :

- pour ν et E_o donnés, le "kinetic shift" est plus important pour des valeurs élevées de s
- pour ν et s donnés, le "kinetic shift" est plus important pour des énergies d'activation (E_o) élevées
- pour E_o et s donnés, le "kinetic shift" augmente avec une décroissance de ν.

En général, le "kinetic shift" est d'autant plus grand que la croissance de k(E) est lente (Voir Fig. 3). Il est particulièrement élevé dans le cas d'une grosse molécule qui subit une réaction d'énergie d'activation élevée et de faible facteur de fréquence.

La formule 2.11 n'étant qu'approximative, il n'est pas possible de calculer le "kinetic shift" d'une façon absolue ; l'utilisation de cette formule donne en général des valeurs trop élevées (l'erreur sur k(E) étant d'autant plus grande que l'énergie est proche de celle du seuil de fragmentation). En faisant intervenir

l'énumération exacte des états (voir section précédente), de meilleurs résultats sont obtenus (22). A titre d'exemple, nous donnons sur le tableau 2.1. quelques valeurs de "kinetic shift" (différence $E - E_o$ pour laquelle $k = 10^5\ s^{-1}$) en fonction de l'énergie d'activation de la réaction.

TABLEAU 2.1.

Valeurs du "kinetic shift" pour plusieurs réactions

Réaction	E_o(eV)	"k.s." (eV)
(a) $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3^{\neg +\cdot} \rightarrow CH_3CO^+ + CH_3$	0,70	$<$0,01
(b) $C_7H_8^{\neg +\cdot} \rightarrow C_7H_7^+ + H$	1,95	0,60
(c) $C_6H_6^{\neg +} \rightarrow C_6H_5^+ + H$	3,9	1,50

Pour la réaction (a) il s'agit d'une simple coupure de liaison. Le "kinetic shift" est négligeable. Les réactions (b) et (c) impliquent des réarrangements, et le "kinetic shift" est assez important. Dans ces cas là, il est évident que PA -PI ne peut pas donner une valeur exacte pour E_o .

Un type spécial de "kinetic shift" appelé "competitive shift" peut exister, lorsqu'il y a concurrence entre les deux réactions (Voir Fig. 4). Les deux courbes représentant les constantes de vitesse respectives se coupent forcément en un point (E'). En effet, si on considère

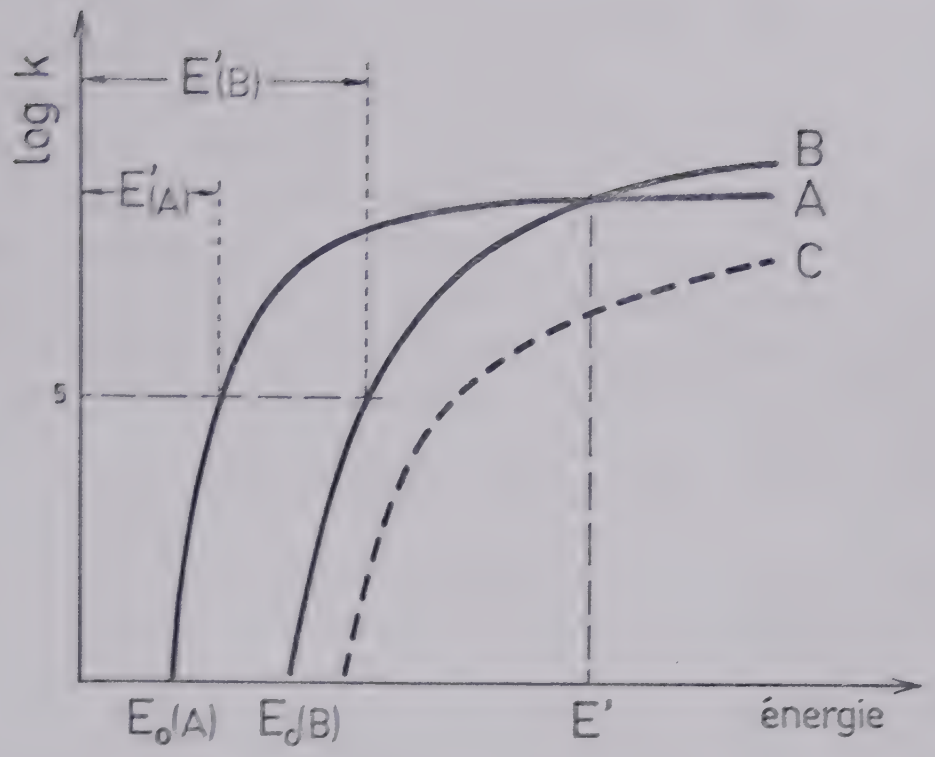


FIG. 4 - Excès d'énergie pour les réactions compétitives A et B.-

deux courbes qui ne se coupent pas, la réaction ayant une énergie d'activation plus élevée et un facteur de fréquence plus faible (telle que C) est purement hypothétique.

On considère qu'il faut avoir une valeur $k \geqslant 10^5\ s^{-1}$ pour observer un ion déterminé dans le spectromètre. En fait, autour de log k = 5 (souvent entre log k = 5 et log k = 6), il y a une fourchette qui correspond à la formation d'ions métastables (voir note, Chapitre 1, (23)).

Pour la réaction A, le "kinetic shift" est représenté par $E'(A) - E_o(A)$. La réaction B est défavorisée par rapport à la première pour toutes les énergies inférieures à E' puisque dans ce domaine $k(B) < k(A)$. Ceci entraîne qu'il est nécessaire de fournir des énergies nettement supérieures à E'(B) pour avoir des quantités de B^+ détectables dans le spectromètre de masse. Ce supplément d'énergie, le "competitive shift" est une nouvelle source d'erreur dans la détermination des potentiels d'apparition.

Pour des réactions consécutives, telles que

$$M^{+\cdot} \rightarrow F_1^+ + N_1 \qquad (2.12a)$$

$$\downarrow$$

$$F_2^+ + N_2 \qquad (2.12b)$$

lors de la première fragmentation, l'excès d'énergie $E - E_o$ est réparti entre F_1^+ et N_1. Si on suppose qu'il existe une équipartition de l'énergie entre les différents degrés de liberté du fragment chargé (F_1^+) et du fragment neutre (N_1), il n'y a qu'une partie de l'excès d'énergie de la réaction (2.12a) utilisable par F_1^+ pour réagir selon (2.12b). Cependant, il a été observé des déviations importantes de la loi d'équipartition de l'énergie (24).

CHAPITRE 3

TECHNIQUES DE DETERMINATION DE POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION

Il existe plusieurs techniques de mesure de potentiels d'ionisation d'atomes ou de molécules et de potentiels d'apparition des ions issus d'ions moléculaires. Nous décrirons successivement les techniques de :

- spectroscopie ultra violet (U.V.)
- impact électronique
- impact photonique (ou photoionisation)
- spectroscopie photoélectronique (SPE)

La deuxième et la dernière technique mentionnées ont été utilisées dans la partie expérimentale de ce travail (Chapitre 4). Parmi ces techniques, seule la spectroscopie UV donne des valeurs absolues, mais elle n'est pas applicable aux molécules complexes. Les techniques d'impact électronique et d'impact photonique sont des techniques de seuil et permettent l'étude d'ions fragments par spectrométrie de masse. Au contraire, la spectroscopie photoélectronique, bien que plus fiable et plus précise, est limitée à l'étude d'ions moléculaires.

3.1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS LE VIDE ULTRAVIOLET

La technique de spectroscopie d'absorption UV (25 - 27) permet l'obtention du potentiel d'ionisation d'un atome ou d'une molécule, donné par la limite des transitions de Rydberg. Les résultats obtenus sont très précis pour des atomes et des molécules di ou triatomiques (Ar, Kr , N_2 , CS_2), et en général satisfaisants lorsque le premier électron arraché provient d'une orbitale non liante ou possède un caractère Π(CH_3I , CH_3OCH_3 , C_2H_4).

Pour des molécules complexes, l'existence d'absorptions autres que les transitions de Rydberg rendent difficile la détermination du potentiel d'ionisation ; la convergence de la série est trop floue et cette technique ne peut être appliquée avec succès.

La spectroscopie Rydberg donne des valeurs absolues et permet d'obtenir avec une grande précision des potentiels d'ionisation d'atomes et de molécules simples, qui sont utilisés comme produits de référence dans la mesure des potentiels d'ionisation par d'autres techniques.

Le Tableau 3.1 montre les valeurs des potentiels d'ionisation pour plusieurs composés couramment utilisés comme étalons.

TABLEAU 3.1.

Potentiels d'ionisation déterminés par spectroscopie Ultra Violet

Produit	Potentiels d'ionisation (eV) correspondant à chaque état ionique	
Atome	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$
Ar	15,759	15,937
Kr	13,999	14,665
Xe	12,130	13,436
Molécule	$^2E_{5/2}$	$^2E_{3/2}$
CH_3I	9,538	10,165
C_2H_5I	9,346	9,928

Les deux valeurs obtenues pour chaque composé sont dues au couplage spin-orbite. En effet, le moment angulaire de spin $\vec{S}$ ($s = \pm 1/2$) interagit avec le moment angulaire orbital $\vec{L}$ si celui-ci est différent de 0 . Le nouveau nombre quantique $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ est le responsable de l'obtention de deux états ioniques d'énergie différente qui se traduit par un dédoublement de raies (si L = 1 , J = 3/2 ou 1/2 ; si L = 2 , J = 5/2 ou 3/2).

La séparation en énergie de ces deux états peut varier beaucoup selon l'atome dont il s'agit et l'orbitale qu'occupait l'électron arraché. Pour les molécules, elle n'est importante que lorsque l'atome qui présente le couplage spin-orbite est assez lourd (ex : l'iode, dans CH_3I et C_2H_5I).

3.2. DETERMINATION DES POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION PAR IMPACT ELECTRONIQUE

Expérimentalement, cette technique consiste à bombarder au moyen d'un faisceau d'électrons un échantillon, le plus souvent à l'état gazeux, pour qu'il s'ionise. Dans le spectromètre de masse on mesure, pour un ion donné, le courant ionique I au niveau du collecteur ; celui-ci est fonction de l'énergie des électrons ionisants, mesurée par la tension V appliquée entre le filament et la chambre d'ionisation. On obtient ainsi la courbe d'efficacité d'ionisation.

Sur la Figure 5 est représentée une courbe typique I(V). La partie initiale a une forme pratiquement exponentielle ; elle provient de la dispersion énergétique du filament et également, en partie, de l'énergie thermique emmagasinée par les molécules initialement ; elle tend

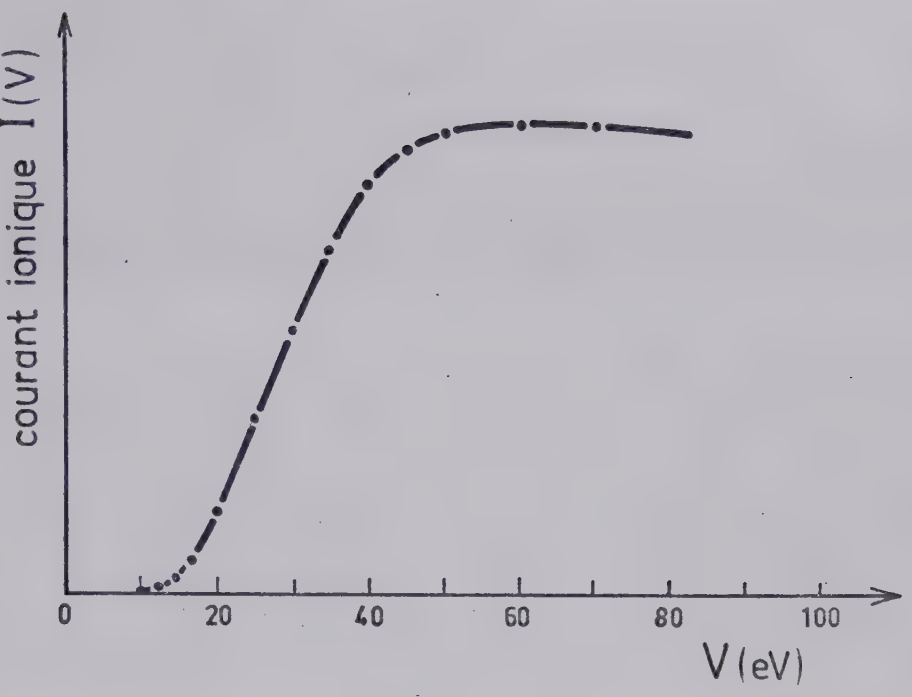


FIG. 5 - Courbe d'efficacité d'ionisation.-

asymptotiquement vers l'axe des abscisses, le point d'extinction du signal I(V) étant, de ce fait, difficile à observer avec précision. Pour des valeurs plus élevées de l'énergie, la courbe devient linéaire, puis, arrivé à un maximum, le courant décroît lentement. Des techniques élaborées permettent d'obtenir la "structure fine" de la courbe d'efficacité d'ionisation, c'est-à-dire de séparer les différents états électroniques d'un ion.

On remarque que les courbes publiées par différents auteurs pour un même ion moléculaire ne coïncident pas tout à fait, car la géométrie de la source d'ions du spectromètre de masse et les conditions expérimentales jouent un rôle très important. En particulier, l'application d'un courant trappe positif par rapport au corps de

la chambre et d'un potentiel positif pour extraire les ions formés crée des gradients de potentiel; pour diminuer la perturbation du phénomène d'ionisation on minimise ces potentiels. D'autre part, les électrons issus du filament possèdent une certaine distribution d'énergie (en général la dispersion est de 0,6 à 1 eV).

Un étalonnage des énergies électroniques est donc indispensable. Dans ce but on utilise un produit de référence, généralement un gaz rare (Voir Tableau 3.1) qui est introduit en même temps que l'échantillon dans la source d'ions. Aussi bien la masse et le potentiel d'apparition de l'ion étudié et du gaz rare choisi doivent être aussi proches que possible.

Le problème qui se pose lorsqu'il s'agit de comparer deux courbes d'efficacité d'ionisation revient à égaler les probabilités d'ionisation du produit et de l'étalon ; celà a été fait par nombre d'auteurs soit directement, soit artificiellement en rendant les parties linéaires des courbes parallèles, bien qu'aucune justification convenable n'ait été fournie à ce jour.

Les différentes méthodes de détermination de PI et PA à partir de la courbe d'efficacité d'ionisation, peuvent être groupées de la façon suivante (28) :

3.2.1. Méthodes d'extrapolation linéaire

Elles consistent à prolonger la partie linéaire de la courbe d'efficacité d'ionisation ; le point où cette droite coupe l'axe des énergies donne le potentiel d'ionisation ou le potentiel d'apparition. Les valeurs trouvées en utilisant des électrons "thermiques" (29)(30) sont souvent trop élevées par rapport aux valeurs obtenues par d'autres méthodes, du fait que cette méthode ne tient pas compte de l'existence de plus d'un état électronique de l'ion.

L'extrapolation linéaire n'est utilisée à l'heure actuelle que lorsque le bombardement se fait avec des électrons monoénergétiques, directement (31), ou bien à l'aide d'une différence de potentiel retardatrice (32). Ces techniques nécessitent un appareillage complexe hors de portée de beaucoup d'expérimentateurs.

3.2.2. Méthodes du point d'extinction

Elle implique l'estimation subjective du potentiel auquel la partie exponentielle de la courbe devient nulle. La méthode de Warren (33) consiste à porter les différences d'énergie entre les courbes d'ionisation de l'échantillon et de l'étalon en fonction du courant ionique ; on extrapole à I = 0 pour obtenir la différence des points d'extinction.

3.2.3. Méthodes logarithmiques

- de la pente critique de Honig et Wannier (34)
- de Lossing, Tickner et Bryce (35)
- de Dibeler et Reese (36)

La méthode de Honig suppose que les courbes d'efficacité d'ionisation ont la même forme (exponentielle et avec le même exposant) jusqu'à 1 eV environ au-dessous du potentiel d'ionisation et que les parties linéaires sont parallèles. La méthode de Lossing et coll. fait des hypothèses analogues ; elle consiste à porter le rapport I (V) / I (50) (où I (50) est le courant à 50 eV) en fonction de V sur papier semi-logarithmique. Il arrive souvent que les courbes pour le produit et l'étalon soient parallèles dans la zone 10^{-2} - 10^{-3} (où le courant est égal à 10^{-2} - 10^{-3} de sa valeur initiale) ; la différence entre ces parties linéaires permet de déterminer le potentiel d'ionisation de l'échantillon. La méthode de Dibeler et Reese normalise à 70 eV au lieu de 50 eV.

Parmi les méthodes logarithmiques, celle de Honig sera discutée avec plus de détail ; nous ferons référence aussi aux critiques et modifications faites par d'autres auteurs. Honig, en tenant compte de la distribution énergétique des électrons, a montré que pour une valeur de V égale au potentiel critique (E_c) d'apparition de l'ion moléculaire, la courbe du logarithme du courant ionique I en fonction de V doit avoir une "pente critique" :

$$\lambda_c = \frac{n}{n+1} \cdot \frac{1}{k\,T} \qquad (3.1)$$

où T est la température du filament, k la constante de Boltzmann et n l'exposant dans la relation qui donne la probabilité d'ionisation :

$$p\,(E_t) = 0 \qquad \text{pour} \quad E_t < E_c \qquad (3.2a)$$

$$p\,(E_t) = P_o\,(E_t - E_c)^n \qquad \text{pour} \quad E_t \geqslant E_c \qquad (3.2b)$$

où P_o = constante

E_t = énergie totale de l'électron incident (potentiel d'accélération V + énergie thermique U)

La formule (3.2b) exprime une loi de seuil qui indique que la probabilité d'ionisation est proportionnelle à l'excès d'énergie de la molécule à la puissance n ; la valeur de la pente critique qui donne les meilleurs résultats d'après Honig est

$$\lambda_c = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k\,T}$$

ce qui correspond à $n = 2$, bien que l'existence d'une loi de seuil linéaire ait en général été acceptée (37).

Un modèle mieux adapté aux molécules polyatomiques a été proposé par Barfield et Wahrhaftig (38). On suppose que l'ionisation se produit de l'état fondamental de la molécule à différents états vibrationnels de l'état électronique fondamental de l'ion, qui constituent un continuum

commençant à E_c ; la probabilité de transition ne dépend pas de l'énergie interne de la molécule mais de l'excès d'énergie de l'électron. Avec cette nouvelle expression de la loi de seuil, la pente critique est :

$$\lambda_c = \frac{n + 1}{n + 2} \cdot \frac{1}{k T} \qquad (3.3)$$

qui devient :

$$\lambda_c = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k T}$$

pour l'exposant $n = 1$.

Pour appliquer cette méthode à la détermination des PA, il a été proposé des valeurs différentes de la pente critique selon les cas (0,67/kT pour les dissociations de faible énergie d'activation et 0,88/kT pour celles d'énergie d'activation élevée).

L'avantage de la méthode de la pente critique de Honig par rapport aux autres méthodes logarithmiques est qu'elle ne demande pas de normalisation. Mais elle ne peut être appliquée que pour la transition de plus faible énergie, pouvant induire des erreurs dans les cas où une deuxième transition a lieu pour une énergie supérieure voisine.

3.2.4. Méthode de Morrison et autres méthodes dérivées de celle-ci

Applicable aux ions moléculaires et aux fragments, cette méthode (39) a une base théorique que nous rappelons brièvement.

Si nous supposons que l'ionisation se fait à partir de la molécule dans son état fondamental pour donner un seul état électronique de l'ion, la probabilité d'ionisation est donnée par :

$$p = 0 \qquad \text{pour} \qquad E < E_c \tag{3.4a}$$

$$p = p(E) \qquad \text{pour} \qquad E \geqslant E_c \tag{3.4b}$$

où E est l'énergie de l'électron qui ionise la molécule et E_c le potentiel d'ionisation. Le courant ionique est donné par :

$$I\ (V) = \int_{E_c}^{\infty} m\ (U)\ p(E)\ dE \tag{3.5}$$

où $m(U)$ représente une distribution de Maxwell de l'énergie cinétique des électrons "thermiques", qui après émission sont accélérés par le potentiel V acquérant une énergie $E = U + V$.

L'équation (3.5) devient :

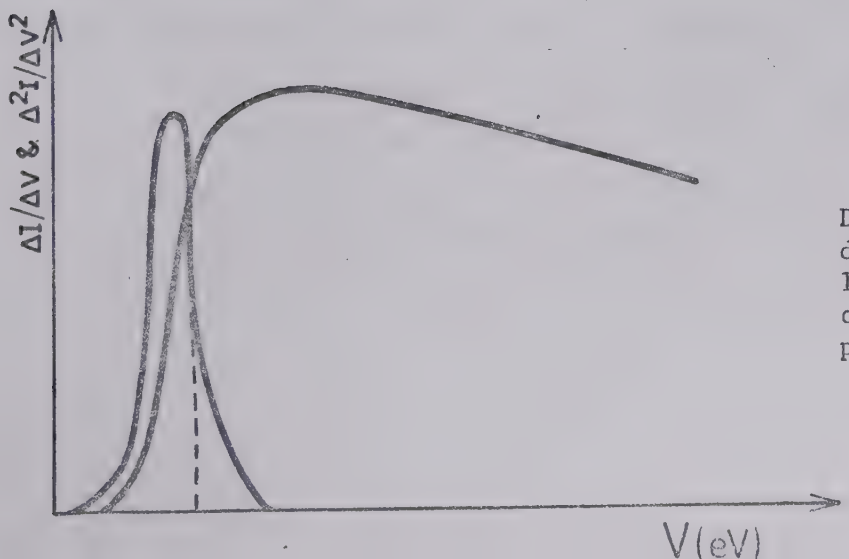
$$I\ (V) = \int_{E_c}^{\infty} m\ (E - V)\ p(E)\ dE \tag{3.6}$$

ou

$$m\ (E - V) = A(E-V)\ \exp\ (-\ (E - V)/kT) \tag{3.7}$$

En supposant que $p(E)$ est proportionnelle à $(E - E_c)^k$ ou bien un polynome de degré k , la dérivée $k + 1$ de la courbe d'efficacité d'ionisation se réduit à la distribution énergétique des électrons, inversée par rapport à l'échelle des énergies et avec le point de "coupure" du côté des énergies élevées :

$$\frac{d^{\,k+1}\ I(V)}{dV^{\,k+1}} \ \bar{\alpha}\ m\ (E_c - V) \tag{3.8}$$



- FIG. 6 -

Dérivée première et dérivée seconde de la courbe d'efficacité d'ionisation pour l'ion He^+.-

Morrison a obtenu les courbes $dI(V)/dV$ et $d^2I(V)/dV^2$ pour les gaz rares. Pour l'hélium (Voir Fig.6) il a été vérifié que

$$p(E) \bar{\alpha} E - E_c \qquad (3.9)$$

c'est-à-dire qu'il existe une loi de seuil linéaire. La courbe dérivée seconde a la forme d'une distribution inversée de Maxwell, bien que le point de coupure à haute énergie ne soit pas tout à fait net ; l'obtention de pics élargis pourrait s'expliquer par le départ des électrons incident et arraché avec une certaine énergie cinétique.

Pour les autres gaz rares deux pics doivent apparaître correspondant chacun à un état ionisé ($2\,P_{3/2}$ et $2\,P_{1/2}$). En première approximation, l'efficacité pour produire des ions d'une espèce donnée est fournie par la somme des courbes de probabilité de formation de cet ion dans chacun de ses états électroniques ; lorsque la séparation en énergie de ces états est plus petite que la moitié de la largeur de la distribution d'énergie électronique, ils ne peuvent pas être résolus grâce aux courbes.

Dans la pratique il suffirait de mesurer assez de données de I(V) avec exactitude pour pouvoir calculer les dérivées. Le bombardement avec un faisceau d'électrons monoénergétiques n'est pas indispensable pourvu que l'on puisse avoir un rapport signal/bruit suffisamment grand. Expérimentalement la courbe dérivée première peut être assimilée à $\Delta I(V)/\Delta V$ si ΔV n'est pas supérieur à 0,05 eV ; l'erreur commise dans le calcul des courbes dérivées est plus importante à mesure que V augmente.

Lors de l'impact électronique, plusieurs phénomènes peuvent entrer en concurrence avec l'ionisation : un autre processus d'ionisation d'énergie voisine, des excitations à différents niveaux vibrationnels de la molécule ou une dissociation. L'excitation des niveaux non ionisés

des atomes et molécules par impact électronique est dans beaucoup de cas un processus de résonance plus spécifique que l'ionisation même. Le fait qu'il existe cette concurrence avec l'ionisation devrait être indiqué sur les courbes dérivées par des minimum relatifs.

La résolution des différents processus dépend fondamentalement de la dispersion énergétique du filament, difficile à éliminer et, qui dans la plupart des cas est de l'ordre de 0,6 à 1 eV, pouvant varier avec V .

L'inconvénient des méthodes qui consistent à n'utiliser qu'une portion du faisceau dans le but de diminuer la dispersion est que le rapport signal/bruit devient très faible près du seuil. Une méthode analytique a été proposée (40) pour augmenter le pouvoir de résolution effectif ; le rapport signal/bruit est multiplié par un facteur 20 et la dispersion mesurée à demi-largeur du pic réduite à 1/4 de sa valeur originelle.

Une autre méthode, appelée de différence de distribution d'énergie est proposée par Winters et coll. (41). Elle consiste à trouver la différence entre les courants ioniques obtenus pour V et $V + \Delta V$ à un facteur b près, ce qui équivaut théoriquement à remplacer la fonction de distribution $f(E - V)$ par $\Delta f(E - V)$; ΔV et b sont déterminés empiriquement de façon à éliminer la traînée de la courbe de distribution.

Cette méthode a été appliquée à des ions simples comme Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ , CO^+ , N_2^+ ... ; la Figure 7 montre la structure fine obtenue pour le krypton. Il est facile d'attribuer les points de cassure de la courbe à condition que les potentiels correspondant soient déjà connus par d'autres méthodes, comme par exemple la technique de la différence de potentiel retardatrice (32). Les points de cassure sont résolus même pour une différence de potentiel de 0,2 eV. Néanmoins, le domaine d'application est

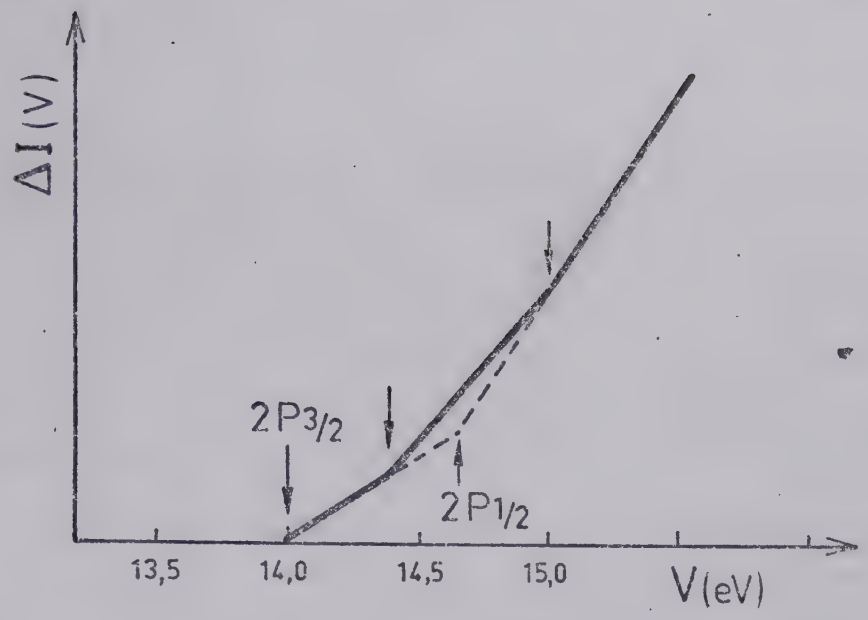


FIG. 7 - Courbe d'efficacité d'ionisation pour la formation de Kr^+ .-

beaucoup plus restreint pour des molécules organiques plus complexes ou pour des ions fragments.

En général, les différents auteurs qui utilisent la méthode de Morrison prennent le maximum de $d^2I(V)/dV^2$ plutôt que le point de coupure comme potentiel d'ionisation ; ceci pour des raisons de précision et, en tous cas, pratiques. Cet artifice est justifié dans la mesure où le décalage entre le sommet et le point de coupure est le même quels que soient les produits,puisqu'il dépend essentiellement des caractéristiques du filament et des conditions expérimentales. Cette erreur est éliminée lorsqu'on corrige le résultat obtenu pour l'échantillon d'après celui trouvé pour le produit étalon.

En général, toutes les méthodes de détermination de PI et PA par impact électronique impliquent nécessairement l'utilisation d'un produit étalon. Dans la plupart des cas, les méthodes conventionnelles donnent des résultats avec une précision de 0,1 eV pour les potentiels d'ionisation et de 0,1 à 0,3 eV pour les PA des fragments selon leur abondance.

Certaines de ces méthodes nécessitent une normalisation ou supposent arbitrairement une similitude entre les courbes d'ionisation des différents ions. L'erreur dans l'utilisation des méthodes logarithmiques par exemple n'est pas facile à évaluer. Une bonne reproductibilité des mesures n'indique pas nécessairement que les résultats sont corrects. Notamment, les courbes d'efficacité d'ionisation ne sont pas similaires au-dessus du potentiel d'apparition pour les différents ions fragments.

La méthode de Morrison donne une précision supérieure (0,03 à 0,1 eV) ; elle ne fait aucune hypothèse sur la similitude des courbes et possède un support théorique solide. Elle peut fournir la structure fine des courbes ainsi que les potentiels d'ionisation supérieurs d'une molécule, correspondant à l'arrachement d'un électron d'orbitale d'énergies moins élevées, la dispersion en énergie du faisceau électronique étant la principale limite expérimentale.

3.3. IMPACT PHOTONIQUE OU PHOTOIONISATION

L'impact photonique ou photoionisation est une autre technique pour l'obtention d'ions qui présente, par rapport à l'impact électronique, l'avantage d'utiliser un faisceau de faible dispersion en énergie, de l'ordre de 0,05 eV. Le couplage d'un monochromateur à vide ultraviolet et d'un spectromètre de masse permet l'étude aussi bien

des ions moléculaires que des ions fragments formés ; cependant, le flux photonique maximum fournit une énergie faible par rapport à celle que l'on obtient par impact électronique, ce qui peut limiter en énergie dans certains cas. Le fait de la neutralité électrique du photon permet une conception plus efficace de la source d'ions en ce qui concerne leur extraction ; l'échelle des énergies ainsi que la dispersion énergétique sont déterminées par la géométrie du monochromateur.

La loi de seuil pour l'impact électronique établit que si un seul état électronique de l'ion est impliqué, la section efficace est constante, au contraire de la situation observée lors de l'ionisation par impact électronique. La courbe d'efficacité d'ionisation photonique peut être donc assimilée à une fonction en "marches d'escalier", d'où :

$$\frac{dI(V)}{dV} \bar{\alpha} \; m(E_c - V) \; P \; (E_c) \qquad (3.10)$$

Le développement théorique fait par Morrison et présenté dans la section précédente est général pour les techniques de seuil. Dans le cas de l'impact photonique, l'amplitude du pic obtenu est proportionnelle à $P(E_c)$ et à partir des valeurs des différents maxima il devrait être possible de déterminer les probabilités relatives de transition lorsque plusieurs états excités de l'ion sont impliqués.

L'obtention de pics très larges pourrait être due à la présence de niveaux vibrationnels et rotationnels non résolus.

Pour certains produits il existe des états moléculaires très excités, mais non ionisés, au-dessus du PI ;

après avoir atteint cet état, un électron peut être spontanément éjecté en laissant le système dans un de ses états ioniques. Ce phénomène d'"autoionisation" donne un pic sur le spectre qui peut masquer les vrais potentiels d'ionisation. Ce phénomène est beaucoup plus difficile à détecter lorsqu'on utilise la technique d'impact électronique.

Le fait qu'il n'y ait qu'un électron qui quitte le complexe d'ionisation, ce qui correspond à une fonction marche pour la loi de seuil, implique l'utilisation de la dérivée première pour l'obtention des PI et PA ; celà représente un avantage appréciable par rapport à la technique de l'impact électronique du point de vue de la précision. Certains auteurs déterminent le PI non pas par dérivation, mais par extrapolation, à partir de I(V).

3.4. SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE

3.4.1. Généralités

La spectroscopie photoélectronique (SPE) (42) (43) est une technique qui permet la mesure directe des énergies nécessaires pour arracher un électron externe d'un atome ou molécule par bombardement au moyen d'un rayonnement électromagnétique ; on utilise une source UV. Une technique parallèle, l'ESCA ("electron spectroscopy for chemical analysis") permet l'accès aux électrons des couches profondes au moyen d'une source de rayons X ($h\nu > 1000$ eV) ; elle est essentiellement utilisée pour l'étude des solides.

Les photons, d'énergie $h\nu$, bombardent l'échantillon, en général à l'état gazeux, en arrachant un électron de la molécule. L'énergie cinétique de cet électron va dépendre de la différence entre l'énergie fournie à la

molécule irradiée et l'énergie requise pour arracher cet électron, qui caractérise l'orbitale qu'il occupe.

L'électron sera éjecté avec l'énergie cinétique

$$E_{cin} = h\nu - I_n \qquad (3.11)$$

où I_n est le potentiel d'ionisation correspondant à la formation du n^e état ionisé de cette molécule. Le processus électronique est accompagné d'excitation de niveaux vibrationnels et rotationnels et le terme I_n se décompose en :

$$I_n = I_e + E_{vib} + E_{rot} + E_{rec} \qquad (3.12)$$

I_e est l'énergie mise en jeu dans la transition électronique ; E_{vib} et E_{rot} les énergies vibrationnelle et rotationnelle qui caractérisent l'état de l'ion formé ; E_{rec} est l'énergie de recul de l'ion. E_{rot} et E_{rec} sont négligeables face à E_{vib}.

3.4.2. Instrumentation

3.4.2.1. La source d'ionisation utilisée est une source de photons à cause de la simplicité du processus, puisque tout l'excès d'énergie photonique apparaît comme énergie cinétique fournie à un seul électron. On utilise principalement la raie de résonance de l'hélium He_I = 21,217 eV (584 Å), produite par une décharge continue dans un flot régulier d'hélium à faible pression (environ 10^{-1} Torr).

Cette énergie est suffisante pour arracher l'électron de la plus haute orbitale occupée de tous les composés, sauf l'hélium lui-même et le néon ; plusieurs potentiels d'ionisation peuvent être atteints pour des composés polyatomiques comme le benzène.

Les autres gaz rares sont moins utilisés du fait qu'ils présentent des doublets et parce que les transitions sont moins énergétiques. La raie de l'hélium He_{II} = 40,81 eV permet l'étude d'orbitales moléculaires plus profondes et commence à être très utilisée.

3.4.2.2. Analyseurs :

- L'analyseur à potentiel retardateur n'est utilisé qu'en basse résolution. Le rayonnement suit l'axe de l'analyseur cylindrique ; le long de cet axe se produisent les ionisations. Les électrons éjectés rentrent dans la zone de retardement constituée par des grilles cylindriques concentriques. La diminution du potentiel retardateur permet de collecter des électrons d'énergie cinétique de plus en plus faible correspondant à des potentiels d'ionisation de plus en plus élevés. On recueille tous les électrons ayant une énergie supérieure au seuil déterminé par la différence de potentiel ; la courbe obtenue présente une forme en "marches d'escalier".

- Analyseur électrostatique - Il existe des analyseurs à géométrie cylindrique ou bien sphérique. La Figure 8 représente un analyseur électrostatique sphérique à 127°. Les électrons sont extraits à travers un système de fentes très étroites pour limiter l' angle solide d'émission. L'application d'une différence de potentiel variable entre les deux plaques en forme de semi-hémisphères permet d'analyser les électrons, qui sont ensuite focalisés sur des fentes de sortie ; seuls sont collectés, dans un temps donné, les électrons ayant une énergie cinétique déterminée par le potentiel appliqué.

Ce mode d'analyse permet d'obtenir une résolution supérieure à $\frac{E}{\Delta E}$ = 1000 (16 meV, mesurée pour le doublet de l'argon à demi-hauteur de pic). D'autres avantages par rapport à la méthode d'analyse précédente sont :

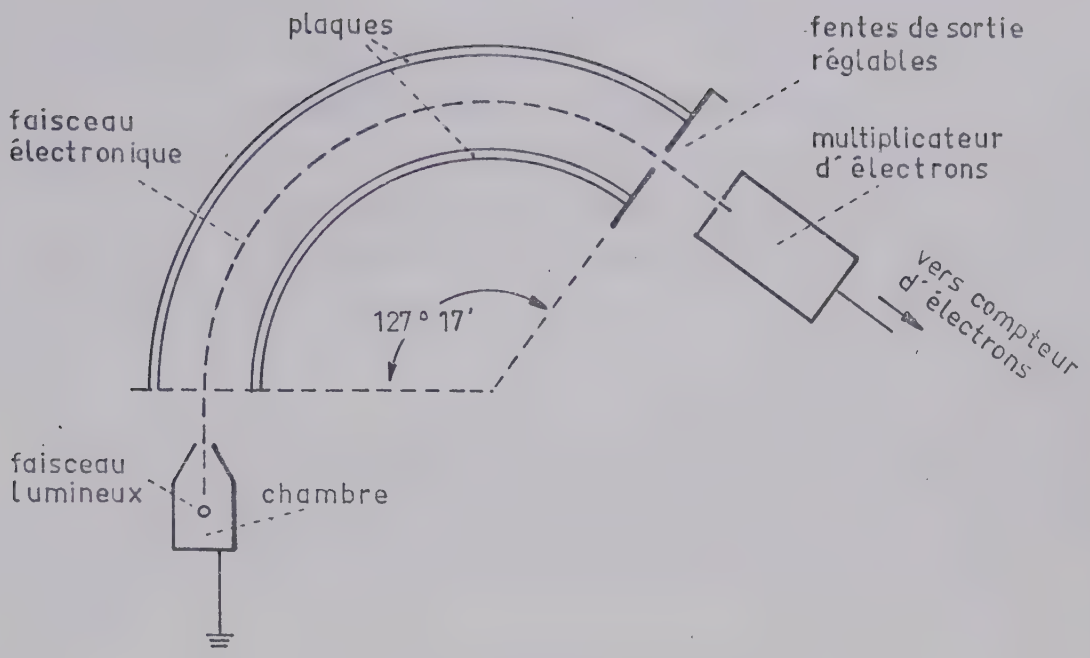


FIG. 8 - Analyseur électrostatique à géométrie sphérique à 127° 17' .-

- il n'y a pas d'interaction entre électrons et ions ;
- absence de pollution des hémisphères par pompage différentiel ;
- isotropie des surfaces de potentiel. L'amélioration de ce point pourrait théoriquement permettre de mettre en évidence la structure rotationnelle des bandes.

3.4.2.3. Détecteurs

Le problème de la haute sensibilité requise est résolu par emploi de "channeltrons".

L'enregistrement se fait de façon à avoir en ordonnées une mesure du nombre d'électrons collectés en fonction du voltage appliqué. En continu, le rapport signal/bruit est suffisamment grand pour permettre l'emploi d'un enregistreur X - Y.

3.4.3. L'étalonnage du spectre se fait par utilisation d'un produit étalon de potentiel d'ionisation connu avec précision par spectroscopie Rydberg, comme par exemple : CH_3I , Ar , Kr , Xe.

La spectroscopie photoélectronique est la technique d'impact qui permet d'avoir avec le plus de précision les potentiels d'ionisation des molécules polyatomiques. La mesure de ces potentiels d'ionisation permet d'estimer les énergies des différentes orbitales moléculaires. Il est parfois possible de résoudre des structures vibrationnelles des ions moléculaires.

3.5. COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION DE POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARATION

Des techniques de mesure de potentiel d'ionisation, seule la spectroscopie "vide UV" peut fournir des valeurs absolues et avec une très grande précision. Son utilisation n'étant possible que lorsqu'on étudie les atomes et molécules simples, pour des molécules plus complexes, d'autres

techniques comme celles d'impact photonique ou électronique sont appliquées ; d'après la méthode de Morrison, les PI sont donnés par les maximum des courbes dérivées 1^{e} et 2^{e} respectivement, à condition de faire certaines hypothèses sur l'ionisation et sur la loi de seuil. Cette méthode a été extrapolée aux ions fragments et se révèle comme étant la meilleure pour la détermination des PA.

De ces deux techniques, la photoionisation donne des résultats avec une précision supérieure (0,01 à 0,05 eV) que la technique d'impact électronique (0,05 à 0,3eV).

A titre d'exemple nous reportons sur le Tableau 3.2. les valeurs du PI de l'acétone et du PA de l'ion acétyle, déterminés par différentes méthodes par impact photonique et par impact électronique (44).

TABLEAU 3.2.

Potentiel d'ionisation de l'acétone et potentiel d'apparition de l'ion acétyle par photoionisation et par la technique d'impact électronique

Technique	Auteur ou Méthode	$CH_3COCH_3^{+\cdot}$	CH_3CO^+
Photoionisation	Murad (45)	9,68 ± 0,02	10,33
	Watanabe (46)	9,69 ± 0,01	-
	Vilesov (47)	9,71 ± 0,03	-
Technique d'impact électronique (44)	Pente critique	9,84 ± 0,03	
	Courant d'extinction	9,80 ± 0,05	10,62 ± 0,04
	de Morrison (Dorman,48)	9,7 ± 0,1	10,2 ± 0,1
	Extrapolation dif. de potentiel	-	11,16 ± 0,09
	semi-logarithmique	-	11,30

La validité des PI déterminés par impact électronique est contestable, étant donné l'incertitude dans l'identification des processus représentés par ces résultats. Bien qu'il existe une compréhension correcte de l'ionisation par impact photonique et électronique au point de vue physique, encore faut-il savoir si le potentiel d'ionisation mesuré correspond au potentiel vertical, au potentiel adiabatique ou à ni l'un ni l'autre.

Le fait que les PI mesurés par impact électronique sont toujours plus élevés que ceux trouvés par photoionisation (ou par spectroscopie photoélectronique de haute résolution) a été expliqué en attribuant à la technique d'impact électronique la mesure du PI vertical et à la photoionisation celle du PI adiabatique (49). Cependant Morrison (39) a établi que l'existence d'un deuxième état électronique de l'ion à proximité du seuil de la première ionisation pouvait produire le chevauchement des deux pics et un PI observé anormalement élevé. Il a également été postulé que la technique d'impact électronique est potentiellement aussi valable que les techniques à vide UV.

Des considérations analogues peuvent être appliquées aux potentiels d'apparition. En effet, la mesure d'un PA peut ne pas correspondre à l'énergie minimum pour la réaction de décomposition de l'ion moléculaire, mais plutôt au seuil de transfert d'énergie le plus intense. Par ailleurs, la théorie du quasi-équilibre (cf. Ch. 2.4.) suggère d'autres sources d'erreur dans la mesure des PA telles que le "kinetic shift" (cf. ch. 2.5.). Toujours est-il, les valeurs des PA mesurés en impact électronique sont invariablement plus élevées qu'en impact photonique.

La spectroscopie photoélectronique ne peut être appliquée à la mesure des PA, mais est à ce jour la méthode qui permet la mesure des PI, même pour des composés complexes, avec la plus grande précision

(en général de 0,005 à 0,01 eV). Elle permet également la mesure du deuxième potentiel d'ionisation et souvent d'autres potentiels supérieurs ; l'utilisation de produits étalons est aussi nécessaire, comme pour les méthodes de seuil discutées plus haut.

La technique de SPE permet de faire, dans beaucoup de cas la distinction entre le PI adiabatique et le PI vertical ainsi que d'étudier, dans certains cas, les structures fines des bandes et de déterminer des fréquences de vibration de l'ion. La limite de l'étude dépend de la complexité des produits étudiés, de la nature de l'électron arraché, et du pouvoir de résolution en énergie de l'appareil.

CHAPITRE 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX :

MESURE DES POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION

Dans le cas des cétones et des aldéhydes, il est admis (1) que le 1er PI correspond à l'arrachement d'un électron non liant du doublet libre de l'oxygène. Les potentiels d'ionisation (1er PI) de quelques cétones aliphatiques ont été mesurés par Watanabe (46) et par Vilesov (47) par la technique de photoionisation (sans analyse de masse). L'ionisation et la fragmentation de l'acétone ont été étudiées en spectrométrie de masse par photoionisation, et par impact électronique (48) ; Chupka (50) s'est intéressé à la butanone-2.

Par la suite, l'étude de l'ionisation et la fragmentation de quelques méthylalcoylcétones peu ramifiées a été entreprise par Murad et Inghram (45) par photoionisation.

Le premier potentiel d'ionisation du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et d'autres aldéhydes simples a été mesuré par différentes techniques (51). Le 1er PI d'une série d'alcoylcétones et d'aldéhydes a également été mesuré par spectroscopie photoélectronique (52).

Les résultats trouvés par ces auteurs en utilisant différentes techniques et méthodes (décrites dans le Chapitre 3) sont souvent incompatibles ou ne constituent pas un ensemble homogène. Les résultats déterminés en spectrométrie de masse par impact électronique, notamment, sont assez différents les uns des autres pour un produit donné (Voir le Tableau 3.2).

Nous avons entrepris l'étude, en utilisant la technique d'impact électronique, de l'ionisation et de la fragmentation d'une série de sept cétones aliphatiques, dont certaines ramifiées. Les mesures de PI et PA ont été effectuées sur un spectromètre de masse conventionnel ; nous avons appliqué la méthode de Morrison (cf. Ch.3.2.4) en traitant les données à l'aide d'un mini-ordinateur.

Nous avons également mesuré par spectroscopie photoélectronique le 1er PI et le 2ème PI d'une vaste population de 30 produits carbonylés, comprenant : le formaldéhyde, 10 aldéhydes aliphatiques et 19 alcoylcétones (dont celles étudiées en spectrométrie de masse).

Dans ce chapitre nous présentons la partie expérimentale et les résultats correspondant à chacune de ces deux techniques.

4.1. MESURE PAR LA TECHNIQUE D'IMPACT ELECTRONIQUE DES POTENTIELS D'IONISATION ET D'APPARITION D'ALCOYL-CETONES

4.1.1. Partie expérimentale

4.1.1.1. Produits étudiés.

Les produits faisant l'objet de notre étude, de formule générale (à l'exception du sixième produit de la liste) R-CO-CH_3 ou bien R-CO-R , où R est un radical alcoyle de longueur de chaîne maximum deux carbones, sont les suivants :

acétone
butanone-2
pentanone-3
méthyl-3 butanone-2
diméthyl-3,3 butanone-2
diméthyl-3,3 butanone-2 (D_3 - 1,1,1)
diméthyl-2,4 pentanone-3
tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3

La plupart de ces produits sont commerciaux. La tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 a été préparée par condensation du chlorure de t-butylmagnésium et du chlorure de l'acide pivalique (t-Bu-COOCl).

La diméthyl-3,3 butanone-2 (D_3-1,1,1) a été préparée par échange isotopique des hydrogènes en α du groupe carbonyle en milieu basique (carbonate de sodium anhydre) ; nous avons utilisé le tétrahydrofurane (THF) anhydre comme cosolvant, la réaction ayant eu lieu à la température de reflux du THF. Après traitement usuel (extraction à l'éther anhydre et distillation), le composé a été purifié par chromatographie en phase vapeur (CPV). Une analyse par spectrométrie de masse a permis de déterminer l'abondance isotopique suivante : (93% de D_3 , 5% de D_2 , 0,5% de D_1 et 1,5% de D_o).

Tous les produits ont été purifiés par CPV. A l'exception du produit deutéré, la pureté est dans tous les cas supérieure à 99,5 %.

Les différentes réactions de fragmentation caractéristiques des cétones ont été décrites dans le Chapitre 1. Pour la série de produits étudiés, R ne comportant pas plus de deux carbones alignés (R = Me, Et, i-Pr ou t-Bu), le réarrangement de McLafferty, ainsi que la coupure en γ ne peuvent donc pas avoir lieu. Seules les deux coupures en α sont possibles à condition d'opérer à une énergie suffisamment basse pour éviter à l'ion RCO^+ (ou CH_3CO^+) la perte d'une molécule de CO.

Nous avons mesuré les PI de ces produits et les PA des ions RCO^+ et CH_3CO^+ (uniquement RCO^+ pour les molécules symétriques). Dans le cas de la molécule de diméthyl-3,3 butanone-2 , la perte de méthyle en β de CO est aussi une réaction de faible énergie d'activation (2). Pour étudier la réaction de perte sélective du méthyle en α nous avons utilisé le produit deutéré diméthyl-3,3 butanone-2 (D_3-1,1,1) et mesuré le PA correspondant à l'élimination de CD_3.

Ces mesures ont été faites sur le spectromètre de masse à simple focalisation Thomson-CSF, modèle 206 C.

4.1.1.2. Description de l'appareil

Ce spectromètre possède une source à bombardement électronique, avec un système de régulation du courant filament, du courant trappe et de la tension d'ionisation (variable de 6 à 100 volts). La gamme de tension d'accélération des ions s'étend de 1 à 15 kV.

L'analyseur magnétique a un rayon de 30 cm et un angle d'ouverture de 60°. Le champ magnétique est stabilisé à l'aide d'une cellule de Hall et sa valeur maximum

est de 1,1 Tesla. Il est possible de balayer en champ magnétique linéairement (manuellement ou de façon automatique, en sens croissant ou décroissant) ou bien exponentiellement (balayage automatique, en sens décroissant).

Le collecteur comprend une fente réglable et un multiplicateur d'électrons cuivre-béryllium.

L'appareil est équipé d'une ligne moléculaire qui permet d'introduire les gaz et les liquides, comprenant essentiellement un ballon de détente et une fuite moléculaire étuvables à 150°C. Dans ce travail nous n'avons utilisé que cette méthode d'introduction. Mais il est aussi possible d'introduire les produits directement dans la source - méthode utilisée pour les solides ou liquides de tension de vapeur très faible dans les conditions expérimentales - ou bien après analyse chromatographique par couplage chromatographe en phase vapeur - spectromètre de masse.

Dans des conditions optimales, le pouvoir de résolution de l'appareil ($M/\Delta M$) mesuré à 10 % de vallée est de 5000.

4.1.1.3. Conditions expérimentales et mode opératoire pour la mesure des PI et PA

L'échantillon et le gaz de référence (argon ou krypton, PI donnés dans le Tableau 3.1) sont introduits simultanément à travers la ligne molécualire, chauffée à 120 $\pm$ 10°C ; la pression du mélange à l'intérieur de la source d'ionisation, de l'ordre de 5.10^{-6} Torr, est maintenue constante pendant toute la durée d'une expérience.

La température de la source est de120 $\pm$ 5°C pour toutes les manipulations ; le courant trappe est fixé à 40 µA. Le repousseur d'ions est mis au même potentiel que le corps de la chambre d'ionisation et la première plaque accélératrice d'ions est portée à son potentiel minimum,

dans le but de perturber le moins possible le phénomène d'ionisation. La valeur de la tension d'accélération des ions est fixée à 12 kV.

L'ouverture des fentes source et collectrice est réglée de façon à obtenir un pouvoir de résolution à 10 % de vallée d'environ 2200 ; ceci permet, en particulier, de séparer les pics correspondant aux fragments CH_3CO^+ et $C_3H_7^+$ de la méthyl-3 butanone-2 , de masse apparente 43 , tout en ayant un rapport signal/bruit de fond suffisamment élevé dans la gamme d'énergie près du seuil.

La variation de l'énergie du faisceau électronique est effectuée en agissant sur un potentiomètre ; préalablement à l'obtention de la courbe d'efficacité d'ionisation, il est indispensable de faire un étalonnage des graduations de celui-ci. Les valeurs de l'énergie qui correspondent aux différentes graduations sont lues directement à l'aide d'un voltmètre digital (SOLARTRON).

Pour un ion de masse donnée on détermine approximativement le point d'extinction du signal du courant ionique ; on augmente ensuite cette énergie de 2,5eV environ, et on parcourt ce domaine d'énergie manuellement, en sens décroissant, par intervalles de 0,04 eV. En même temps on enregistre le courant ionique I au niveau du collecteur en fonction du voltage V du faisceau électronique, à l'aide d'un servotrace SEFRAM. Pour chaque point de mesure on contrôle l'axe I = 0.

Les courbes d'efficacité d'ionisation pour l'ion étudié et pour l'étalon sont enregistrées séparément, bien que dans la source d'ions le mélange des deux produits soit présent en permanence.

4.1.1.4. Traitement des données

Les potentiels d'ionisation et les potentiels d'apparition des ions fragments étudiés ont été déterminés par traitement de la courbe d'ionisation ainsi obtenue d'après la méthode de Morrison (cf. ch.3.2.4.).

Les données expérimentales I(V) ont été traitées à l'ordinateur Honeywell de la série 316 à l'aide d'un programme (mis au point dans le laboratoire par M. Lê Van Tri) qui permet de "lisser" la courbe d'efficacité d'ionisation et d'obtenir les dérivées première et seconde.

La formule de lissage est empirique et consiste à corriger la valeur du courant ionique mesurée I_n (correspondant à l'énergie V_n) pour obtenir I_n^c ; cette valeur est calculée en faisant intervenir avec des coefficients différents les courants ioniques mesurés pour les quatre valeurs d'énergie V_{n+m} les plus proches de V_n. Dans notre cas

$$V_{n+m} = V_n + m.0,04 \qquad (4.1)$$

où $m = -2, -1, 0, 1, 2$.

La formule de lissage est la suivante :

$$I_n^c = \frac{1}{16} \{I_{n-2} + 4\, I_{n-1} + 6\, I_n + 4\, I_{n+1} + I_{n+2}\} \qquad (4.2)$$

La courbe d'efficacité d'ionisation lissée est dérivée en l'assimilant à une série de segments de droite consécutifs ; l'expression $\Delta I(V) / \Delta V$ peut être, donc, considérée égale à $dI(V) / dV$ puisque l'intervalle d'énergie choisi est suffisamment petit ($\Delta V = 0,04$ eV).

La courbe dérivée première est représentée par une série de valeurs I'(V). Elle est lissée à son tour d'après la formule 4.2 et dérivée de la même façon, pour donner les points qui constituent la courbe dérivée seconde.

La courbe d^2I/dV^2 est tracée d'après les valeurs ainsi obtenues et doit présenter un premier maximum à une certaine énergie du faisceau électronique V^*.

Pour le gaz étalon il y a un certain écart $(PI - V^*)_{étalon}$ entre la valeur vraie du potentiel d'ionisation (voir Tableau 3.1) et le maximum de la courbe. Les conditions expérimentales étant les mêmes pour l'échantillon et pour l'étalon, on estime que cet écart reste valable pour l'échantillon. Le PI (ou PA) de l'ion étudié est donc calculé à partir de :

$$PI = V^*_{échant.} + (PI - V^*)_{ét.} \qquad (4.3)$$

Pour l'argon, la différence entre les deux états ioniques étant de 0,178 eV, il n'est généralement pas possible de résoudre ce doublet avec des électrons qui présentent une distribution en énergie relativement importante. Dans notre cas, il n'a été résolu qu'exceptionnellement pour des conditions optimales de propreté de source. Dans la plupart des cas nous avons pris une valeur "moyenne" (15,82 eV) en tenant compte des probabilités de transition qui sont dans le rapport 1,8 : 1 , la transition moins énergétique étant la plus probable. Pour le krypton ce doublet est résolu ; nous avons pris comme référence le premier pic de la courbe dérivée seconde, correspondant à 14,00 eV.

4.1.2. Résultats

Les courbes d'efficacité d'ionisation expérimentales et leur dérivée seconde obtenue par traitement sur ordinateur sont représentées sur les figures 9 à 16 ; en abscisses sont portées les valeurs de l'énergie électronique V corrigées par rapport au gaz étalon et en ordonnées le courant ionique I(V) et d^2I/dV^2 en unités arbitraires.

Ces courbes correspondent à l'ion moléculaire $M^{+\cdot}$ et aux ions fragments RCO^+ et CH_3CO^+. Sur le Tableau 4.1 sont indiquées les masses des ions $M^{+\cdot}$, RCO^+ et CH_3CO^+ pour chacun des produits étudiés ; en dernière colonne nous indiquons le numéro de la figure correspondante.

Tableau 4.1

Masses des ions moléculaires et ions fragments étudiés

Produit	m/e			Figure n°
	$M^{+\cdot}$	RCO^+	CH_3CO^+	
Acétone	58	(43)	43	9 (a-b)
Butanone-2	72	57	43	10 (a-b-c)
Pentanone-3	86	57	-	11 (a-b)
Méthyl-3 butanone-2	86	71	43	12 (a-b-c)
Diméthyl-3,3 butanone-2	100	-	43	13 (a-b)
Diméthyl-3,3 butanone-2 (D_3-1,1,1)	-	85	-	14
Diméthyl-2,4 pentanone-3	114	71	-	15 (a-b)
Tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3	142	85	-	16 (a-b)

Sur chacune des figures, le premier maximum de d^2I/dV^2 est indiqué sur la courbe d'efficacité d'ionisation par une flèche. Les cas où une flèche est mise entre parenthèses seront discutés dans le chapitre suivant. Ce premier maximum est interprété, d'après la méthode de Morrison comme étant le potentiel d'ionisation de la molécule ou le potentiel d'apparition du fragment étudié, suivant le cas.

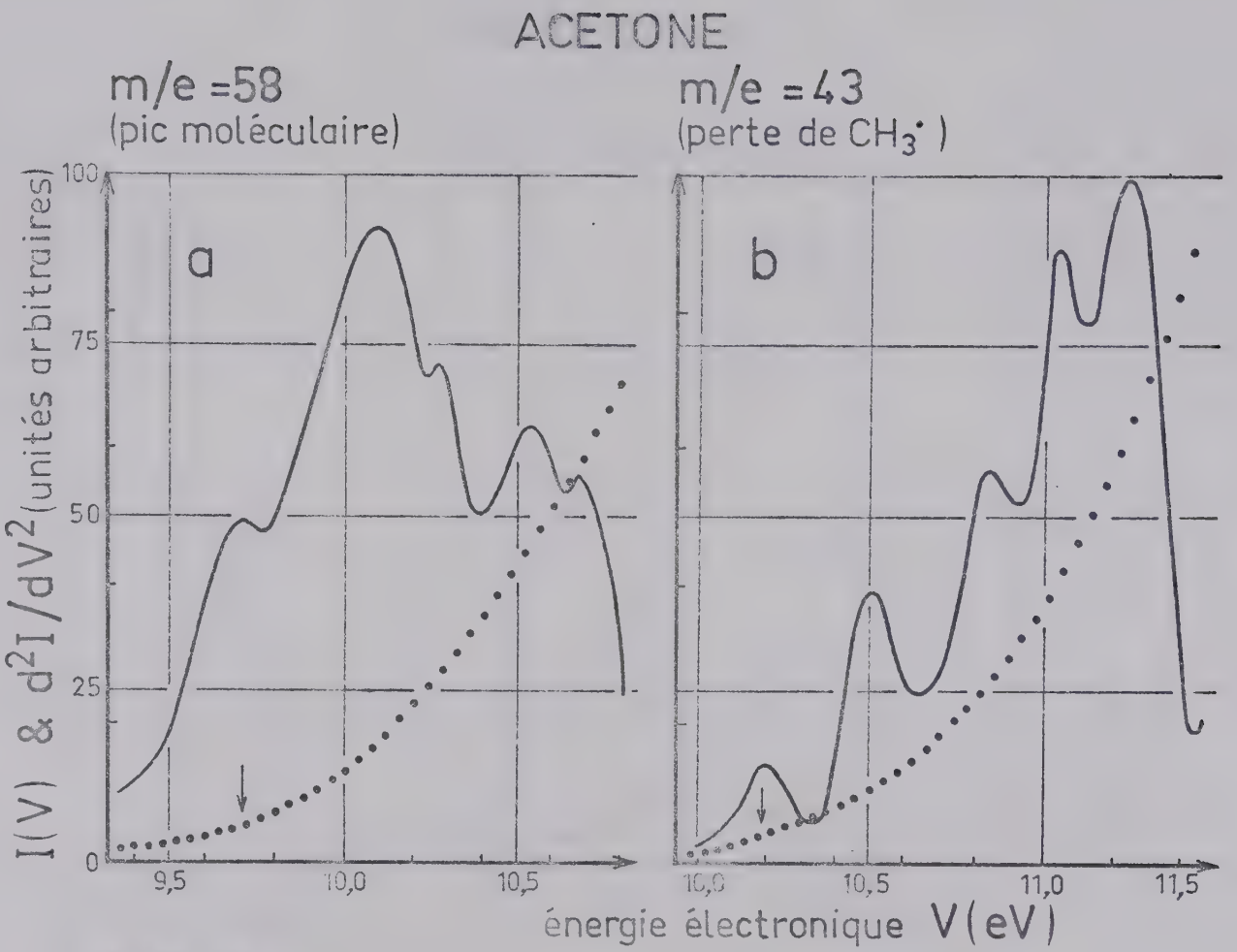

ACETONE
m/e =58
(pic moléculaire)
m/e =43
(perte de $CH_3^{\cdot}$)
a
b
I(V) & d^2I/dV^2 (unités arbitraires)
100
75
50
25
0
9,5
10,0
10,5
10,0
10,5
11,0
11,5
énergie électronique V(eV)

FIG. 9

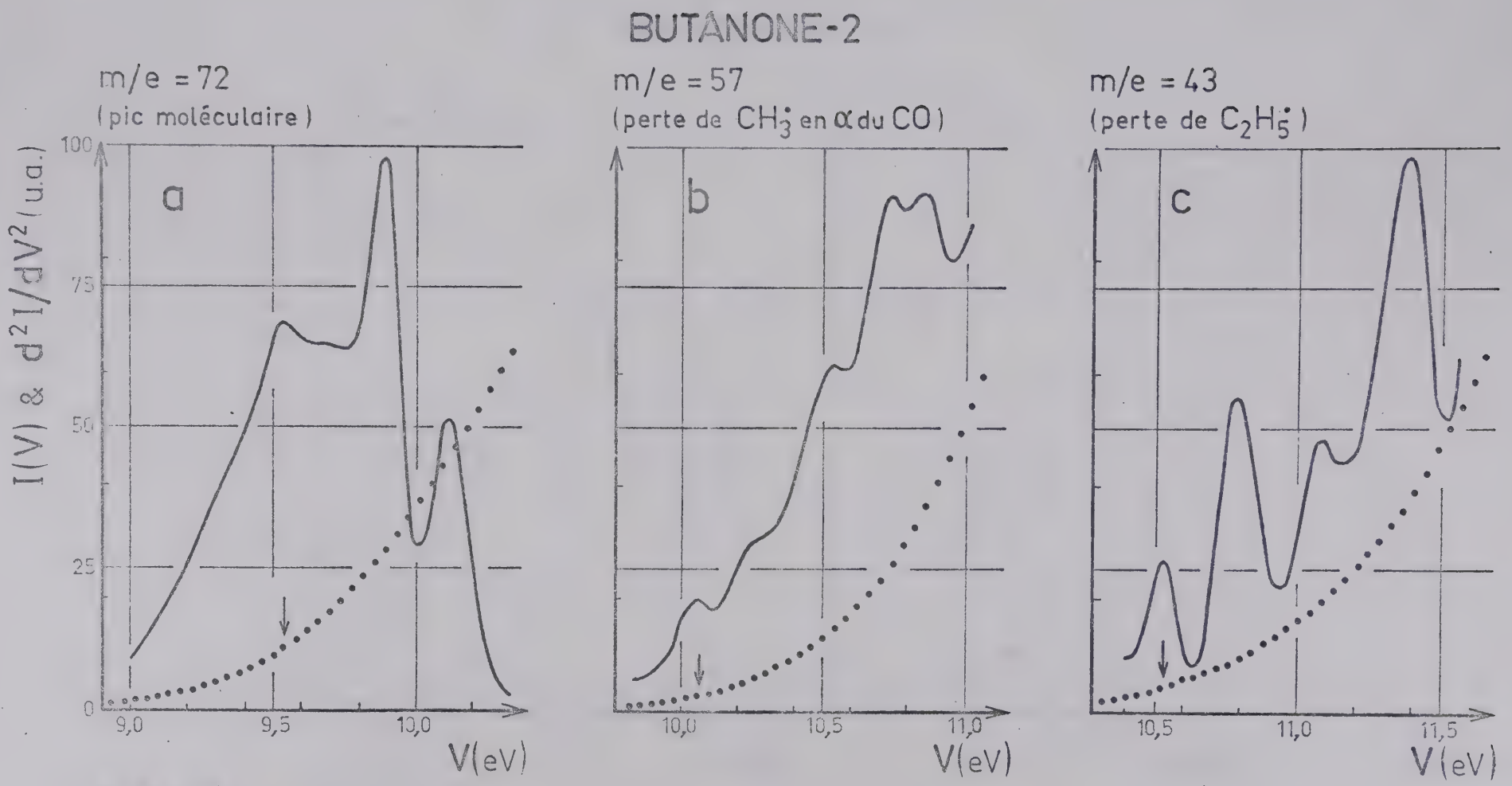

BUTANONE-2
m/e = 72
(pic moléculaire)
m/e = 57
(perte de $CH_3^{\cdot}$ en α du CO)
m/e = 43
(perte de $C_2H_5^{\cdot}$)
a
b
c
I(V) & d^2I/dV^2 (u.a.)
100
75
50
25
0
9,0
9,5
10,0
10,5
11,0
11,5
V(eV)

FIG. 10

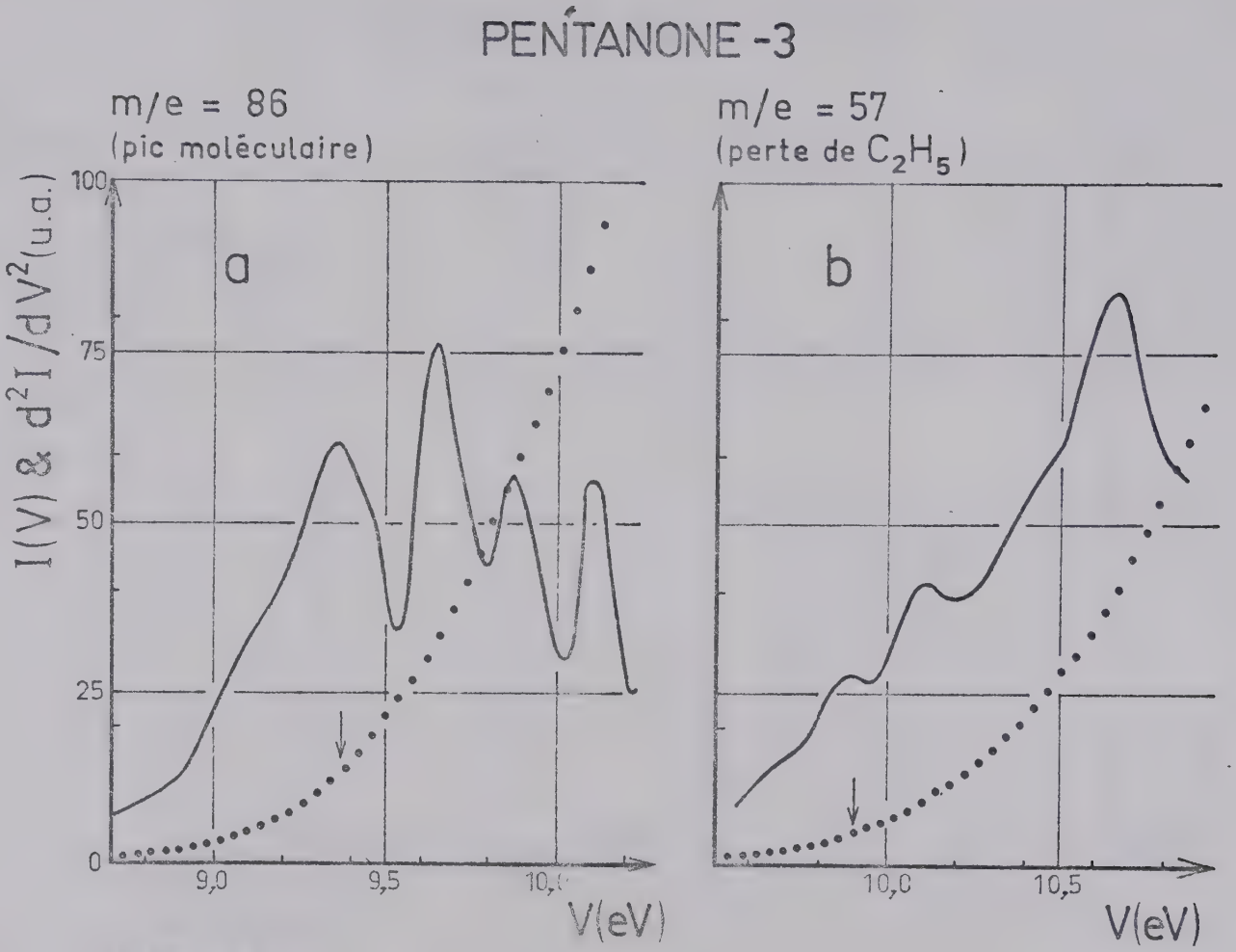

PENTANONE -3
m/e = 86
(pic moléculaire)
m/e = 57
(perte de C_2H_5)
I(V) & d^2I/dV^2(u.a.)
100
75
50
25
0
a
b
9,0
9,5
10,0
10,5
V(eV)
V(eV)

FIG. 11

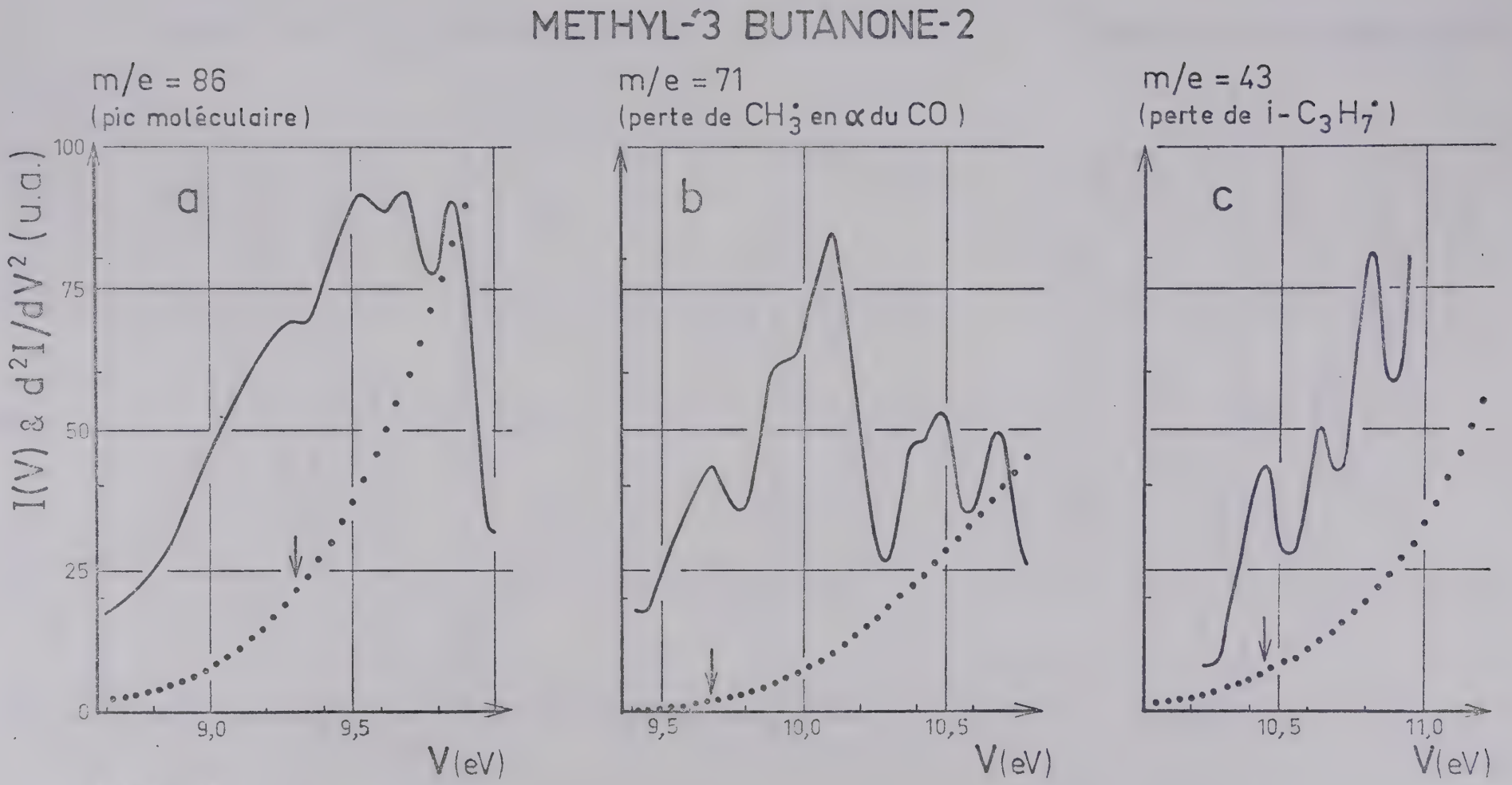

METHYL-3 BUTANONE-2
m/e = 86
(pic moléculaire)
m/e = 71
(perte de $CH_3^{\bullet}$ en α du CO)
m/e = 43
(perte de $i\text{-}C_3H_7^{\bullet}$)
I(V) & d^2I/dV^2 (u.a.)
100
75
50
25
0
a
b
c
9,0
9,5
10,0
10,5
11,0
V(eV)

FIG. 12

DIMETHYL-3,3 BUTANONE-2

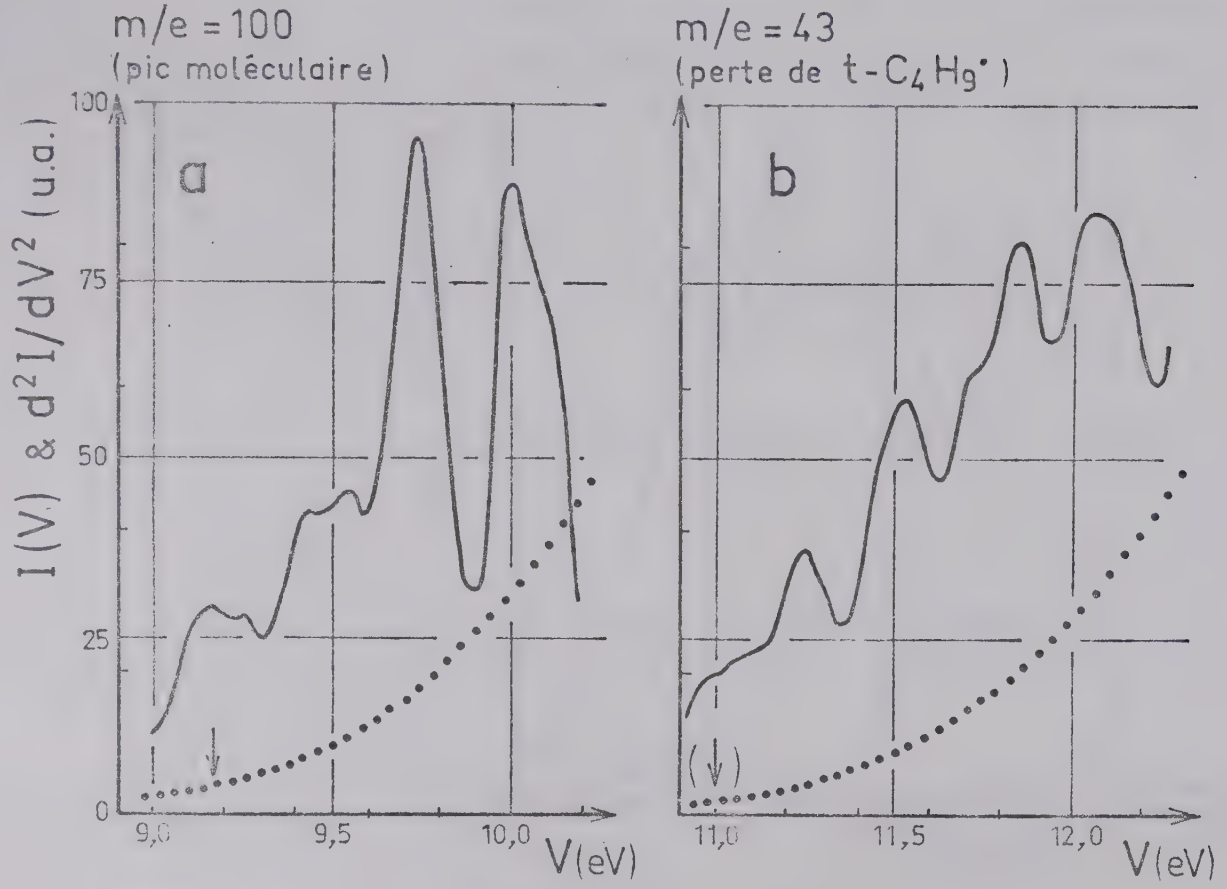


FIG. 13

DIMETHYL-3,3 BUTANONE-2 (D_3-1,1,1)

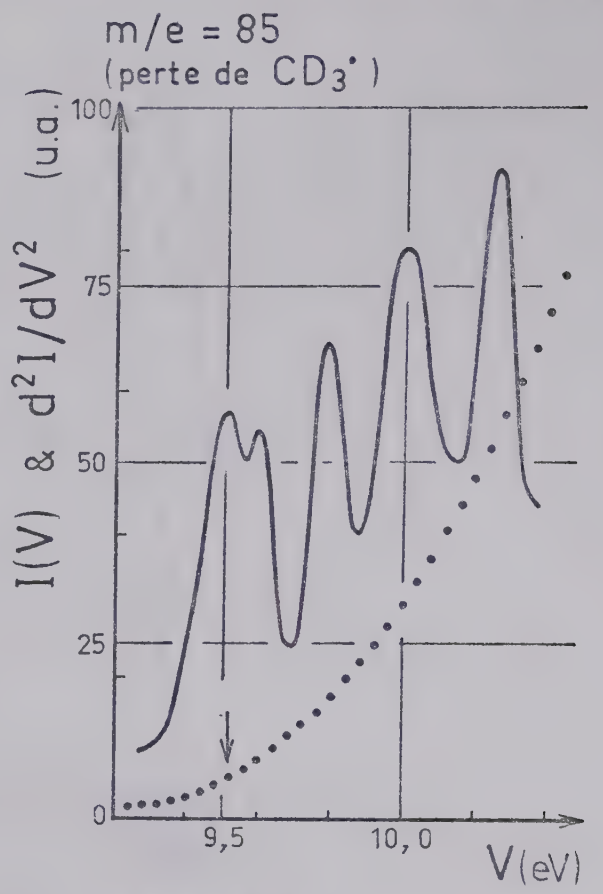


FIG. 14

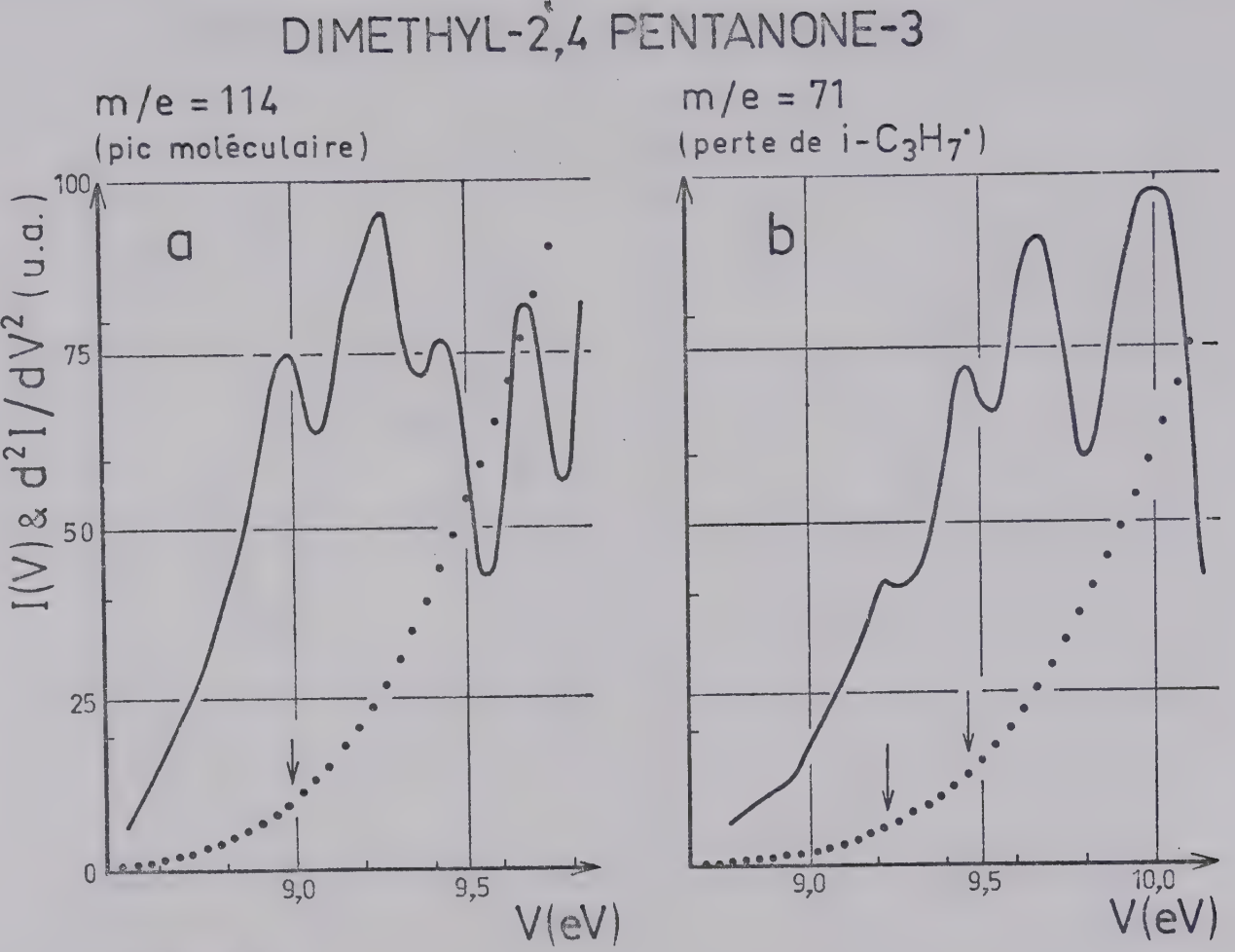

DIMETHYL-2,4 PENTANONE-3
m/e = 114
(pic moléculaire)
m/e = 71
(perte de i-C3H7•)
a
b
I(V) & d²I/dV² (u.a.)
100
75
50
25
0
9,0
9,5
10,0
V(eV)

FIG. 15

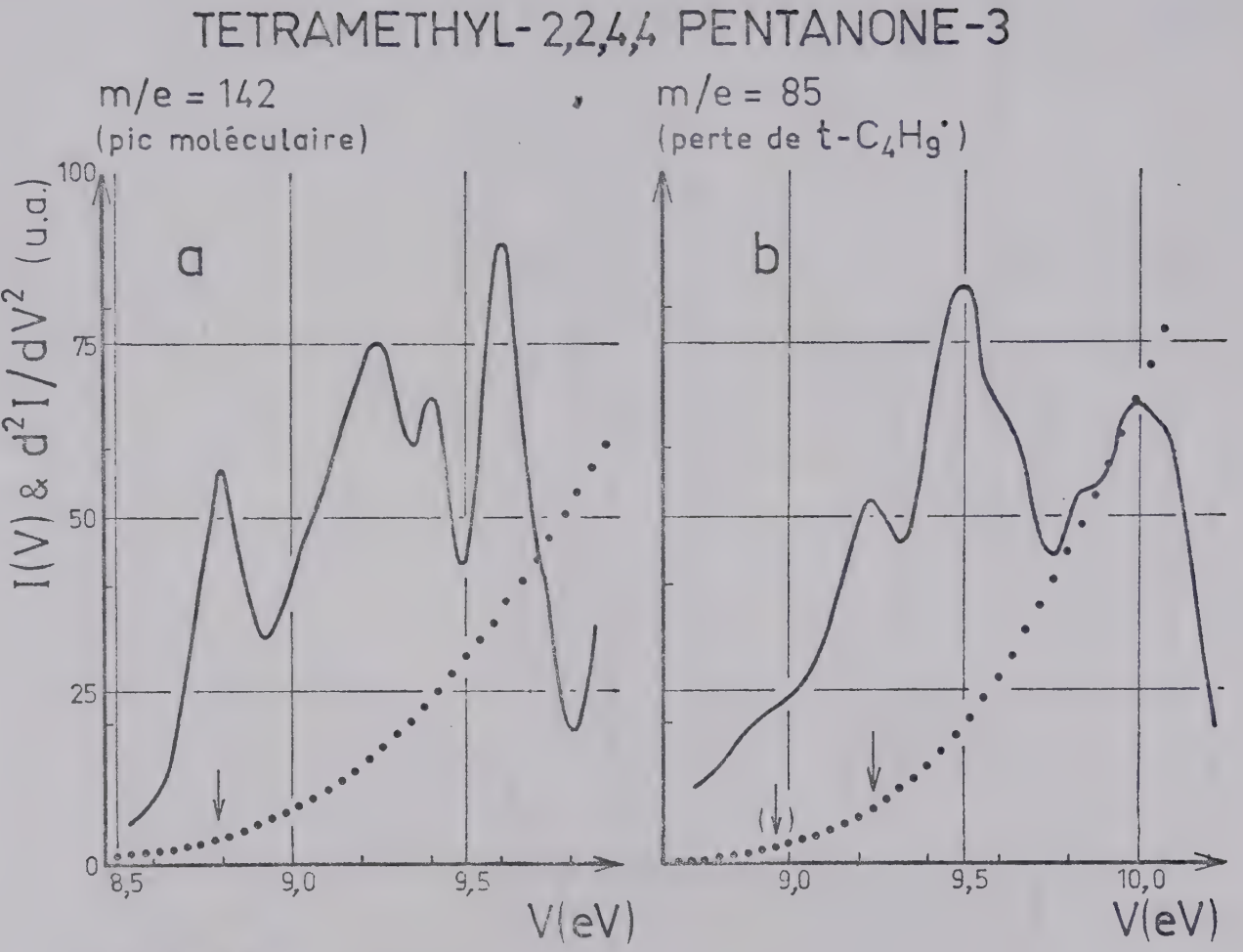

TETRAMETHYL-2,2,4,4 PENTANONE-3
m/e = 142
(pic moléculaire)
m/e = 85
(perte de t-C4H9•)
I(V) & d²I/dV² (u.a.)
100
75
50
25
0
a
b
8,5
9,0
9,5
10,0
V(eV)
V(eV)

FIG. 16

Les potentiels d'ionisation de cette série d'alcoylcétones ainsi déterminés sont portés sur le Tableau 4.2 ; ces valeurs sont à comparer avec celles correspondant aux mesures de Murad et Inghram (45) et de Watanabe (46), par photoionisation, et avec celles déterminées par spectroscopie photoélectronique par Cocksey et coll. (52).

Sur le tableau 4.3 figurent les potentiels d'apparition des fragments RCO^+ et CH_3CO^+ (et l'ion moléculaire dont ils proviennent) à la température de l'expérience (393° K). La dernière colonne indique les valeurs des PA corrigés, à 298°K, selon la méthode décrite au chapitre 5.

L'erreur donnée sur les Tableaux 4.2 et 4.3 pour les PI et PA mesurées est basée sur la reproductibilité des expériences. Pour la détermination de chaque potentiel il a été nécessaire d'effectuer de 4 à 8 mesures (sans tenir compte des mesures de potentiel d'ionisation pour les gaz étalons).

TABLEAU 4.2

POTENTIELS D'IONISATION D'ALCOYLCETONES PAR LA TECHNIQUE D'IMPACT ELECTRONIQUE ET VALEURS DE LA LITTERATURE

(en eV)

Molécule	Impact électronique	Photoionisation		S P E
	Notre Travail	Murad (45)	Watanabe (46)	Cocksey (52)
Acétone	9,71 ± 0,03	9,68 ± 0,02	9,69 ± 0,01	9,71 ± 0,01
Butanone-2	9,54 ± 0,03	9,48 ± 0,02	9,53 ± 0,01	9,54 ± 0,01
Pentanone-3	9,37 ± 0,03	-	9,32 ± 0,01	9,31 ± 0,02
Méthyl-3 butanone-2	9,30 ± 0,04	9,30 ± 0,02	9,32 ± 0,02	9,30 ± 0,01
Diméthyl-3,3 butanone-2	9,17 ± 0,06	-	9,17 ± 0,03	9,14 ± 0,01
Diméthyl-2,4 pentanone-3	8,99 ± 0,04	-	-	8,96 ± 0,01
Tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3	8,79 ± 0,05	-	-	8,71 ± 0,02

TABLEAU 4.3

POTENTIELS D'APPARITION DES IONS FRAGMENTS
(DONT LA PROVENANCE EST INDIQUEE)
A LA TEMPERATURE DE L'EXPERIENCE (393°K) ET A 298°K

Ion moléculaire	Ion fragment	PA(393°K)en eV	PA(298°K) en eV
$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3^{+\cdot}$	$CH_3\text{-}CO^+$	10,19 ± 0,03	10,30
$C_2H_5\text{-}CO\text{-}CH_3^{+\cdot}$	$C_2H_5\text{-}CO^+$	10,06 ± 0,05	10,22
$C_2H_5\text{-}CO\text{-}CH_3^{+\cdot}$	$CH_3\text{-}CO^+$	10,53 ± 0,06	10,69
$C_2H_5\text{-}CO\text{-}C_2H_5^{+\cdot}$	$C_2H_5\text{-}CO^+$	9,90 ± 0,06	10,10
$i\text{-}C_3H_7\text{-}CO\text{-}CH_3^{+\cdot}$	$i\text{-}C_3H_7\text{-}CO^+$	9,68 ± 0,06	9,90
$i\text{-}C_3H_7\text{-}CO\text{-}CH_3^{+\cdot}$	CH_3CO^+	10,46 ± 0,06	10,68
$t\text{-}C_4H_9\text{-}CO\text{-}CD_3^{+\cdot}$	$t\text{-}C_4H_9\text{-}CO^+$	9,52 ± 0,08	9,80
$t\text{-}C_4H_9\text{-}CO\text{-}CH_3^{+\cdot}$	$CH_3\text{-}CO^+$	(11,0)	(11,3)
$i\text{-}C_3H_7\text{-}CO\text{-}i\text{-}C_3H_7^{+\cdot}$	$i\text{-}C_3H_7\text{-}CO^+$	9,23 ± 0,06 9,46 ± 0,06	9,56 9,79
$t\text{-}C_4H_9\text{-}CO\text{-}t\text{-}C_4H_9^{+\cdot}$	$t\text{-}C_4H_9\text{-}CO^+$	(8,96 ± 0,06) 9,24 ± 0,06	(9,38) 9,66

4.2. MESURE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE DU PREMIER ET DU DEUXIEME POTENTIEL D'IONISATION D'ALCOYLCETONES ET D'ALDEHYDES ALIPHATIQUES

4.2.1. Partie expérimentale

4.2.1.1. Produits étudiés.

Nous avons mesuré le premier et le deuxième potentiel d'ionisation (1er PI et 2e PI) d'une vaste population d'aldéhydes et cétones, par spectroscopie photoélectronique. Nous pouvons distinguer trois sous-populations :

$$H - CHO \qquad (S_0)$$

$$R_1 - CHO \qquad (S_1)$$

$$\text{et} \quad R_1 - CO - R_2 \qquad (S_2)$$

où R_1 et R_2 sont des radicaux alcoyles, et le sous-indice de S représente le degré de substitution sur le foyer de la molécule, $>C = O$.

La sous-population S_1 est constituée par 10 aldéhydes $R_1 - CHO$, où $R_1 \in \{(Me)$, (Et) , (n - Pr, i-Pr), (n - Bu , i - Bu , sec - Bu , t-Bu) , (n - Pent , néo - Pent)$\}$.

La sous-population S_2 ($R_1 - CO - R_2$) comprend 19 produits :

- méthylalcoylcétones : R_2 = Me ; $R_1 \in \{(Me)$, (Et) , (n - Pr , i - Pr) , (n - Bu , i - Bu , sec-Bu , t - Bu) , (n - Pent , i-Amyl, néo - Pent , t - Amyl)$\}$.

- cétones symétriques (autres que l'acétone déjà considérée): $R_1 = R_2 \in \{(Et)$, (n - Pr , i - Pr) , (i - Bu , t - Bu)$\}$

- Et - CO - i - Pr et t - Bu - CO - i - Pr.

La plupart de ces produits sont commerciaux. La méthode de préparation de la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 a déjà été indiquée (Cf. Ch. 4.1.1.1.). Tous les produits ont été purifiés en CPV. Pour les aldéhydes, la pureté était supérieure à 99 % , et pour les cétones, supérieure à 99,5 % .

4.2.1.2. Appareillage

Les généralités ont été décrites précédemment (Cf. Ch.3.4.). Le spectromètre photoélectronique utilisé est l'ESCA 2 de Vacuum Generators (G.B.). La source UV à He I fournit un rayonnement monochromatique de 21,217 eV. L'analyse des électrons est effectuée par un analyseur électrostatique semi-hémisphérique de 150° (analogue à celui de la Figure 8).

L'appareil permet d'atteindre une résolution (mesurée sur le doublet de l'argon) de 14 meV ; dans les conditions habituelles de travail cette résolution est de 18 meV. Les produits sont introduits à travers la ligne moléculaire (étuvable à 200°C) et pénètrent dans la source en même temps que l'étalon choisi.

Nos spectres ont été faits à 40°C.

4.2.1.3. Détermination des potentiels d'ionisation

Elle est faite par étalonnage précis du spectre. Les étalons que nous avons utilisé pour la détermination du 1er PI sont CH_3I et C_2H_5I (Voir Tableau 3.1)

Les 2e PI ont été mesurés en utilisant le Xe et/ou le CH_3I (Voir également Tableau 3.1). Ils sont calculés, en général, à partir du point où la tangente à la courbe qui constitue la deuxième bande coupe l'axe des énergies dans la zone des plus faibles énergies de la bande. Ceci

correspond donc à l'énergie minimum de la deuxième ionisation. Cette méthode a été appliquée parce qu'en général la structure vibrationnelle n'est que très imparfaitement résolue. Néanmoins, pour le formaldéhyde notamment et pour l'acétaldéhyde, dans une certaine mesure, il est possible de distinguer les pics qui constituent la deuxième bande. Dans ces deux cas, nous avons pris comme 2e PI la valeur donnée par le sommet du premier pic (correspondant à v'=0 pour cet état électronique).

4.2.2. Résultats

Les valeurs de 1er PI des aldéhydes sont portées sur le Tableau 4.4 ; les valeurs déterminées par Cocksey (52) et par Watanabe (46) sont données à titre comparatif . Les valeurs des 2e PI mesurés dans ce travail sont portées en dernière colonne.

Pour les cétones étudiées, les résultats sont portés sur le tableau 4.5 , analogue au précédent.

L'erreur indiquée pour chaque résultat est basée sur la reproductibilité des mesures. Pour la détermination de chaque potentiel il a été nécessaire de faire de 5 à 10 mesures dépendant surtout de la complexité du produit.

TABLEAU 4.4

PREMIER ET DEUXIEME POTENTIEL D'IONISATION DES ALDEHYDES

(SOUS-POPULATIONS S_0 ET S_1)

		PREMIER POTENTIEL D'IONISATION (eV)			2e PI (eV)
Nom du Produit	H ou R_1	S.P.E. Notre Travail	S.P.E. Cocksey (52)	Photoionisation Watanabe (46)	S.P.E. Notre Travail
Formaldéhyde	H	10,88(5) ± 0,004	-	10,87 ± 0,01	14,10(3) ± 0,005
Ethanal	Me	10,22(7) ± 0,001	10,22 ± 0,01	10,21 ± 0,01	12,62 ± 0,01
Propanal	Et	9,95(3) ± 0,003	9,97 ± 0,01	9,98 ± 0,01	11,88 + 0,01
n-butanal	n - Pr	9,83(6) ± 0,005	9,73 ± 0,03	9,86 ± 0,02	11,35 ± 0,01

Méthyl-2 propanal	i - Pr	9,70(5) ± 0,002	9,69 ± 0,01	9,74 ± 0,03	11,40 ± 0,01
n-pentanal	n-Bu	9,74(8) ± 0,003	9,77 ± 0,01	9,82 + 0,05	10,90 ± 0,01
Méthyl-3 butanal	i - Bu	9,69(7) ± 0,006	9,68 ± 0,02	9,71 ± 0,05	10,94 ± 0,01
Méthyl-2 butanal	sec-Bu	9,59(0) ± 0,008	-	-	10,99 ± 0,01
Diméthyl-2,2 propanal	t-Bu	9,50(0) ± 0,007	9,51 ± 0,01	-	11,08 ± 0,02
n-hexanal	n-Pent	9,72(2) ± 0,005	-	-	10,68 ± 0,02
Diméthyl-3,3 butanal	néo-Pent	9,61(0) ± 0,002	-	-	10,72 ± 0,02

TABLEAU 4.5

PREMIER ET DEUXIEME POTENTIEL D'IONISATION D'ALCOYLCETONES

(SOUS-POPULATION S_2)

Produit	R_1 , R_2 ($R_1 \geqslant R_2$)	Premier potentiel d'ionisation (eV)			2e PI (eV)
		S.P.E. Notre travail	S.P.E. Cocksey (52)	Photoionisation Watanabe (46)	S.P.E. Notre travai
acétone	Me, Me	9,70(9) ± 0,002	9,71 ± 0,01	9,69 ± 0,01	11,93 ± 0,01
butanone-2	Et, Me	9,52(9) ± 0,003	9,54 ± 0,01	9,53 ± 0,01	11,57 ± 0,02
pentanone-2	n-Pr, Me	9,38(3) ± 0,003	9,40 ± 0,01	9,39 ± 0,02	11,06 ± 0,01
pentanone-3	Et, Et	9,30(9) ± 0,002	9,31 ± 0,02	9,32 ± 0,01	11,40 ± 0,01
méthyl-3 butanone-2	i-Pr, Me	9,29(8) ± 0,003	9,30 ± 0,01	9,32 + 0,02	11,14 ± 0,02
hexanone-2	n-Bu, Me	9,33(1) ± 0,003	9,36 ± 0,02	9,34 ± 0,03	10,70 ± 0,01
méthyl-3 pentanone-2	sec-Bu, Me	9,20(9) ± 0,003	-	-	10,75 ± 0,0
méthyl-4 pentanone-2	i-Bu, Me	9,29(6) ± 0,003	9,34 ± 0,01	9,30 ± 0,03	10,71 ± 0,0

méthyl-2 pentanone-3	i-Pr, Et	9,09(8) ± 0,004	-	-	11,07 ± 0,01
diméthyl-3,3 butanone-2	t-Bu, Me	9,11(7) ± 0,003	9,14 ± 0,01	9,17 ± 0,03	10,81 ± 0,01
heptanone-2	n-Pent, Me	9,29(8) ± 0,003	-	9,33 ± 0,03	10,45 ± 0,02
heptanone-4	n-Pr, n-Pr	9,10 ± 0,01	9,15 ± 0,02	-	10,94 ± 0,02
méthyl-5 hexanone-2	i-Amyl, Me	9,28(4) ± 0,003	-	-	10,45 ± 0,02
diméthyl-3,3 pentanone-2	t-Amyl, Me	9,01(9) ± 0,003	-	-	10,49 ± 0,01
diméthyl-4,4 pentanone-2	néo-Pent, Me	9,22(6) ± 0,002	-	-	10,49 ± 0,02
diméthyl-2,4 pentanone-3	i-Pr, i-Pr	8,94(7) ± 0,003	8,96 ± 0,01	-	10,99 ± 0,01
triméthyl-2,2,4 pentanone-3	t-Bu, i-Pr	8,79(7) ± 0,003	-	-	10,75 ± 0,01
diméthyl-2,6 heptanone-5	i-Bu, i-Bu	8,98 ± 0,01	-	-	10,60 ± 0,01
tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3	t-Bu, t-Bu	8,67 ± 0,01	8,71 ± 0,02	-	10,48 ± 0,01

La première bande du spectre photoélectronique des cétones que nous avons également étudiées en spectrométrie de masse est représentée, à titre d'exemple, sur les Figures 17 à 23. Sur ces courbes nous indiquons : le potentiel d'ionisation "adiabatique expérimental", correspondant au plus faible potentiel observé, le potentiel d'ionisation vertical et la valeur trouvée par la technique d'impact électronique (ainsi que l'erreur, basée sur la reproductibilité des expériences).

Le Tableau 4.6 indique les valeurs du PI "adiabatique expérimental" et du PI vertical, déterminés en SPE.

TABLEAU 4.6

POTENTIONS D'IONISATION ADIABATIQUE OU "ADIABATIQUE EXPERIMENTAL" ET POTENTIEL D'IONISATION VERTICAL POUR UNE SERIE D'ALCOYLCETONES

Molécule	Potentiel adiabatique ou "adiabatique expérimental" (eV)	Potentiel vertical (eV)
Acétone	9,70(9) ± 0,002	-
Butanone-2	9,52(9) ± 0,003	-
Pentanone-3	9,30(9) ± 0,002	9,35(0) ± 0,006
Méthyl-3 butanone-2	9,29(8) ± 0,003	9,34(6) ± 0,007
Diméthyl-3,3 butanone-2	9,11(7) ± 0,003	9,28(6) ± 0,004
Diméthyl-2,4 pentanone-3	8,94(7) ± 0,003	9,12(0) ± 0,004
Tétraméthyl-2,2,4,4 pentatone-3	8,67 ± 0,01	8,90 ± 0,01

SPECTRES PHOTOELECTRONIQUES

(Première bande du spectre)

FIG. 17 - Acétone

FIG. 18 - Butanone-2

FIG. 19 - Pentanone-3

FIG. 20 - Méthyl-3 butanone-2

FIG. 21 - Diméthyl-3,3 butanone-2

FIG. 22 - Diméthyl-2,4 pentanone-3

FIG. 23 - Tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3

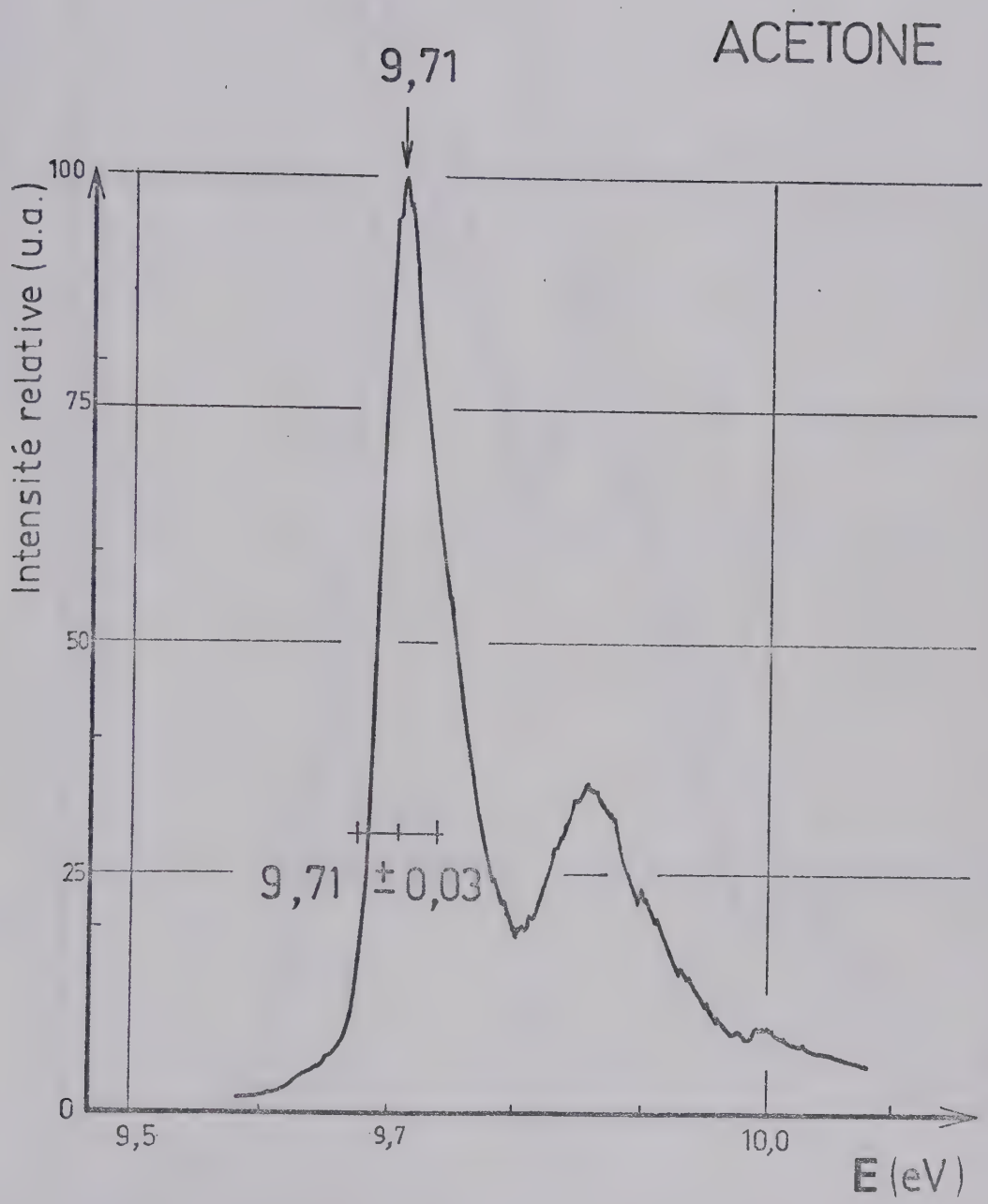

ACETONE
9,71
Intensité relative (u.a.)
100
75
50
25
0
9,71 ±0,03
9,5
9,7
10,0
E (eV)

FIG. 17

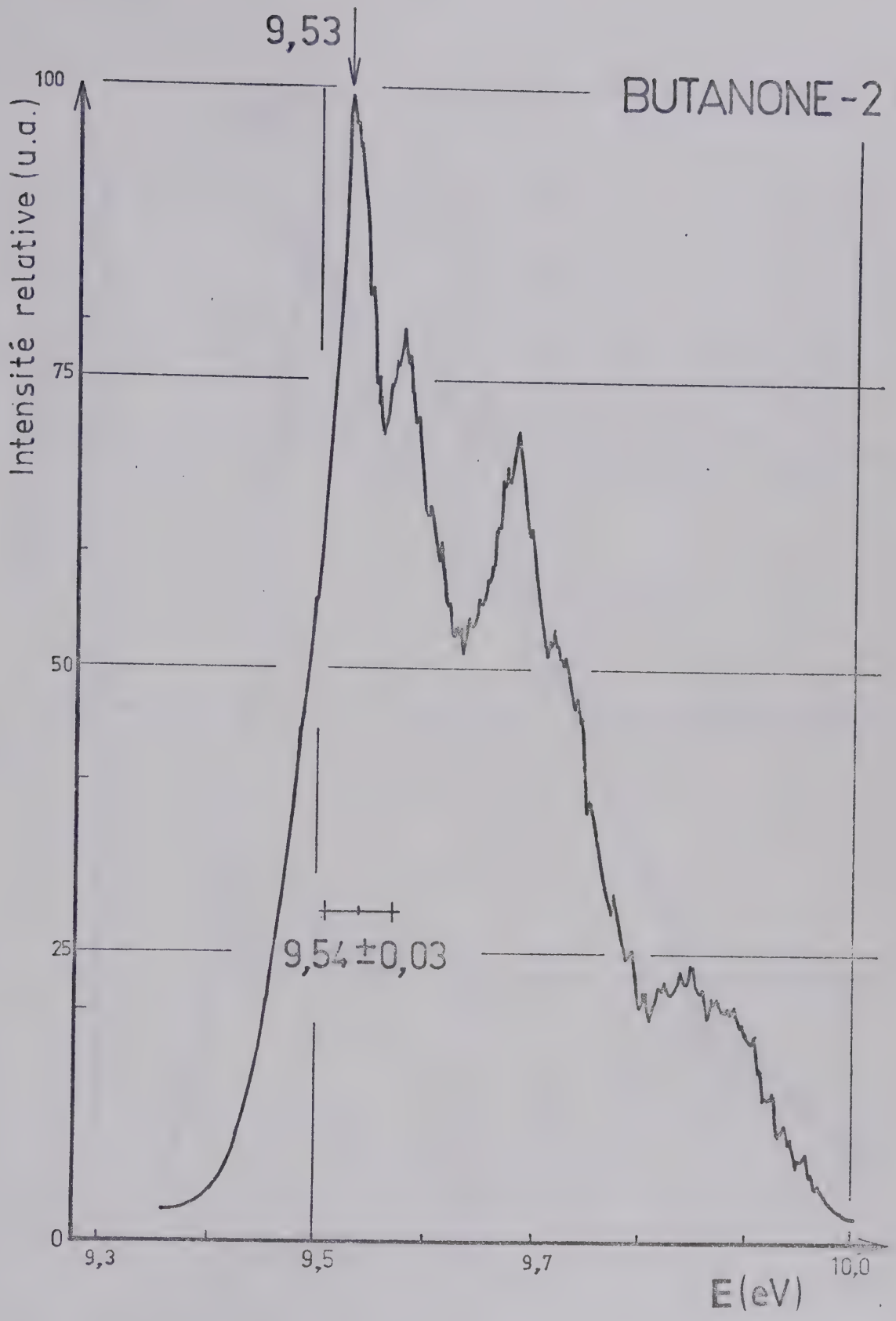

9,53
BUTANONE-2
Intensité relative (u.a.)
100
75
50
25
0
9,54 ±0,03
9,3
9,5
9,7
10,0
E(eV)

FIG. 18

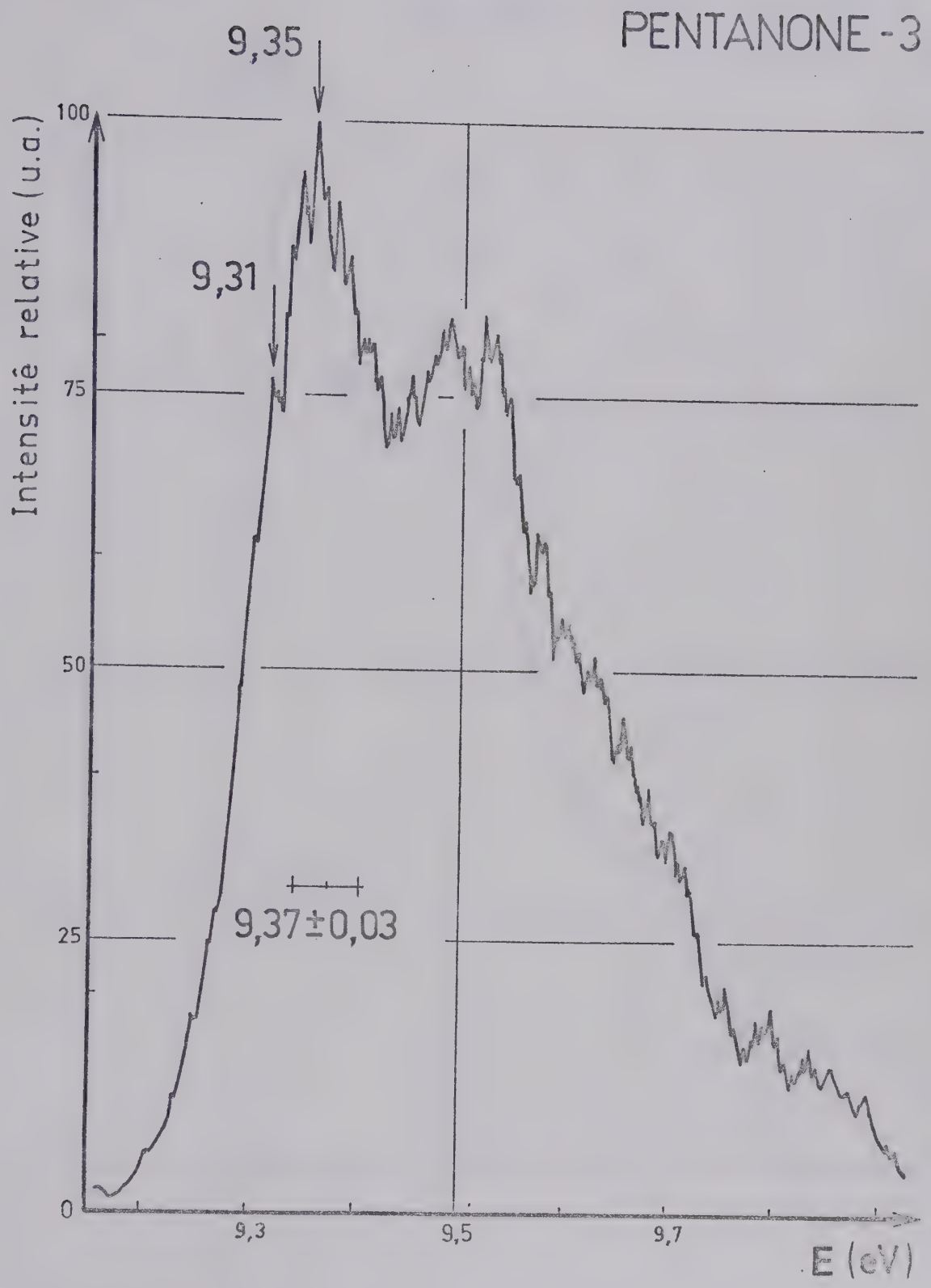

PENTANONE-3
9,35
9,31
Intensité relative (u.a.)
100
75
50
25
0
9,37±0,03
9,3
9,5
9,7
E (eV)

FIG. 19

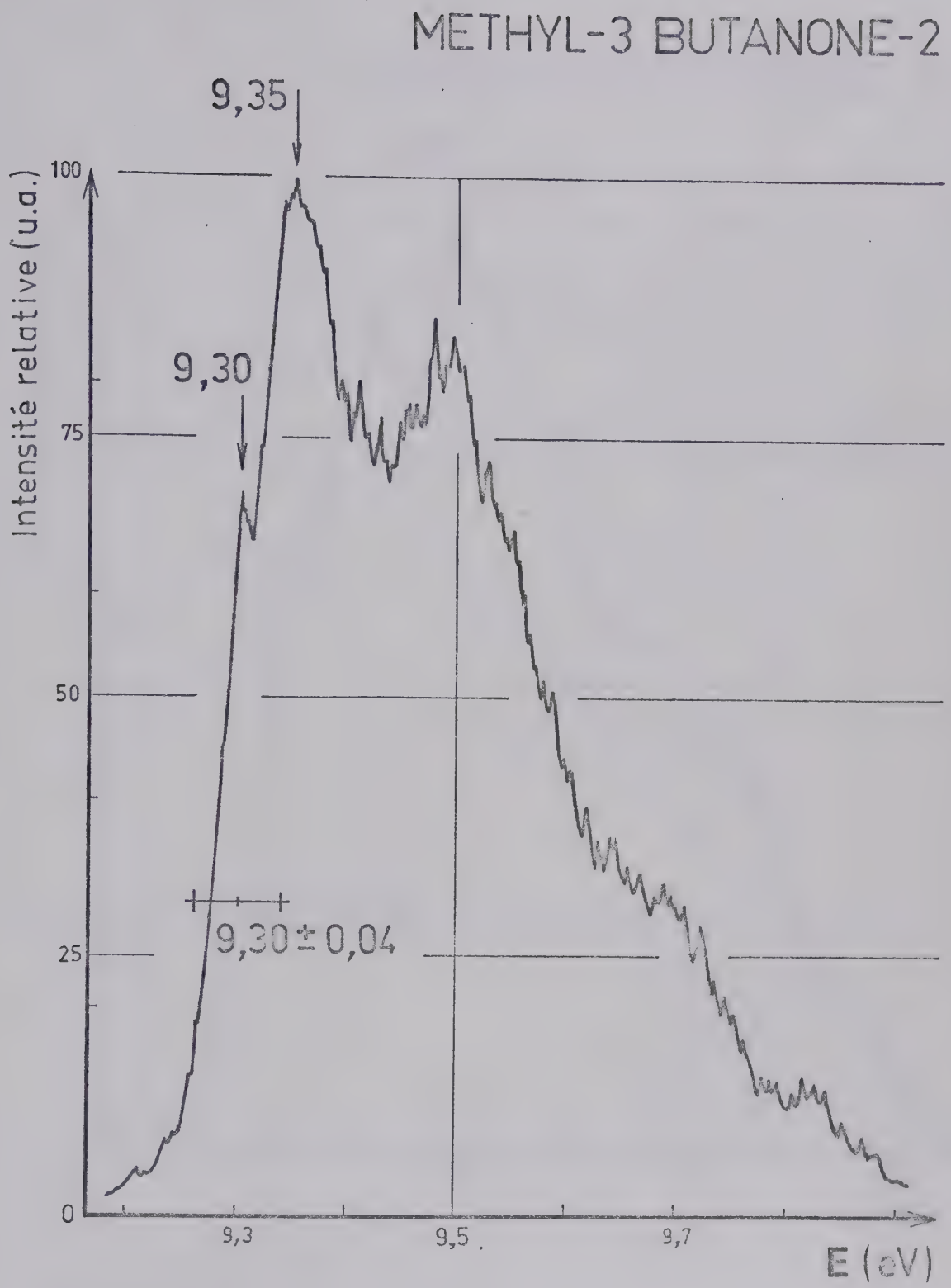

METHYL-3 BUTANONE-2
9,35
9,30
9,30 ± 0,04
Intensité relative (u.a.)
100
75
50
25
0
9,3
9,5
9,7
E (eV)

FIG. 20

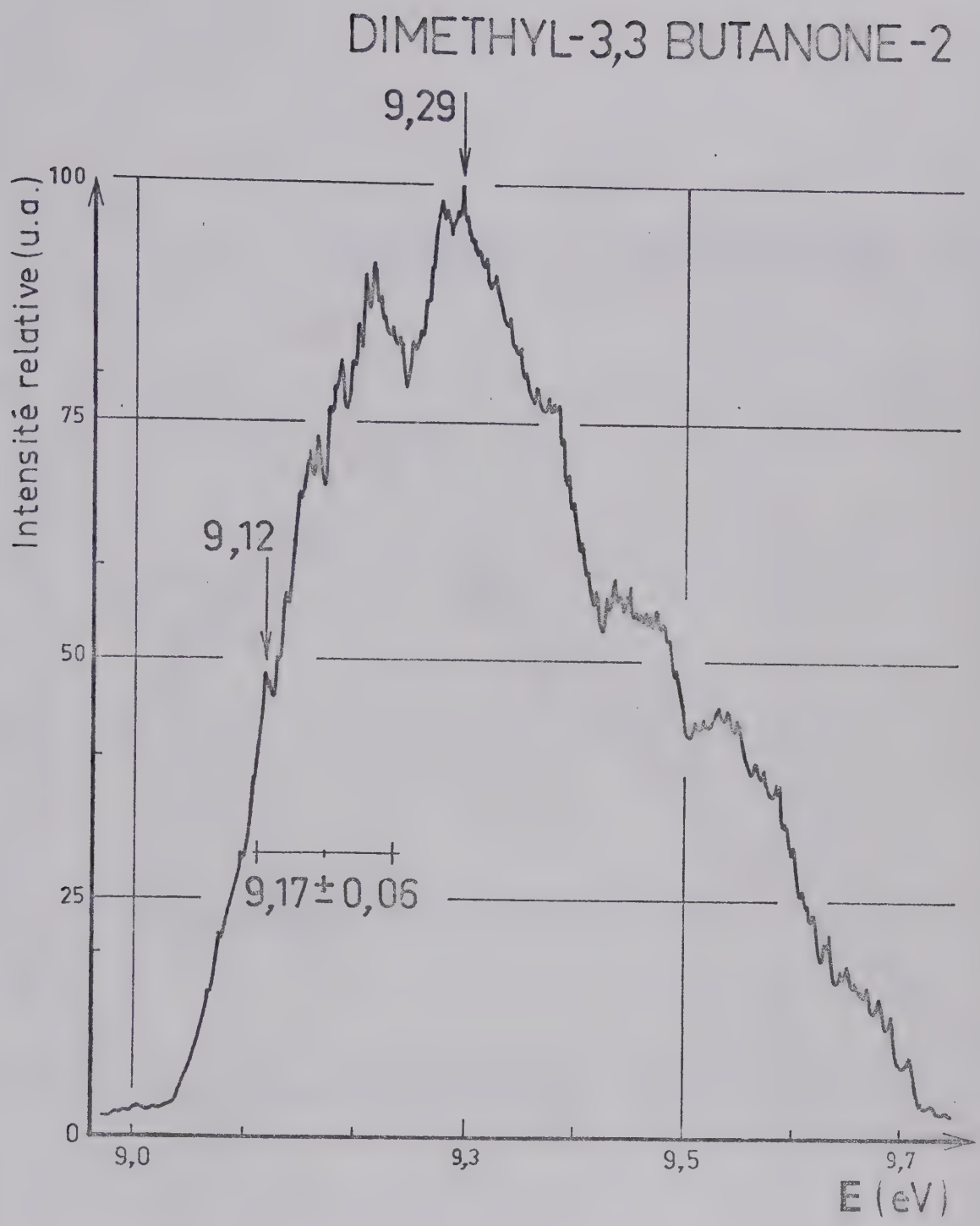

DIMETHYL-3,3 BUTANONE-2
9,29
9,12
9,17 ± 0,06
Intensité relative (u.a.)
100
75
50
25
0
9,0
9,3
9,5
9,7
E (eV)

FIG. 21

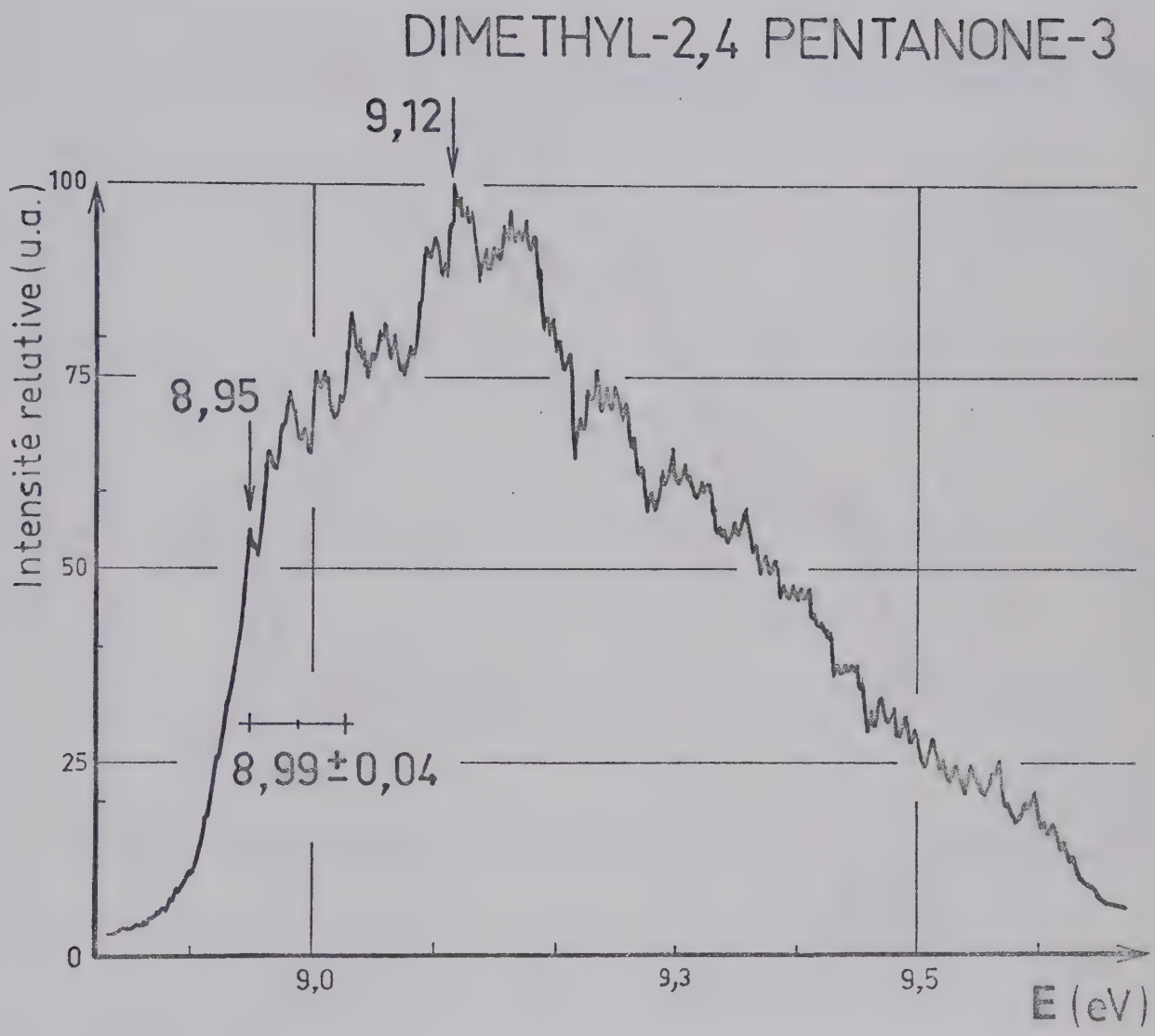

DIMETHYL-2,4 PENTANONE-3
9,12
8,95
8,99±0,04
Intensité relative (u.a.)
100
75
50
25
0
9,0
9,3
9,5
E (eV)

FIG. 22

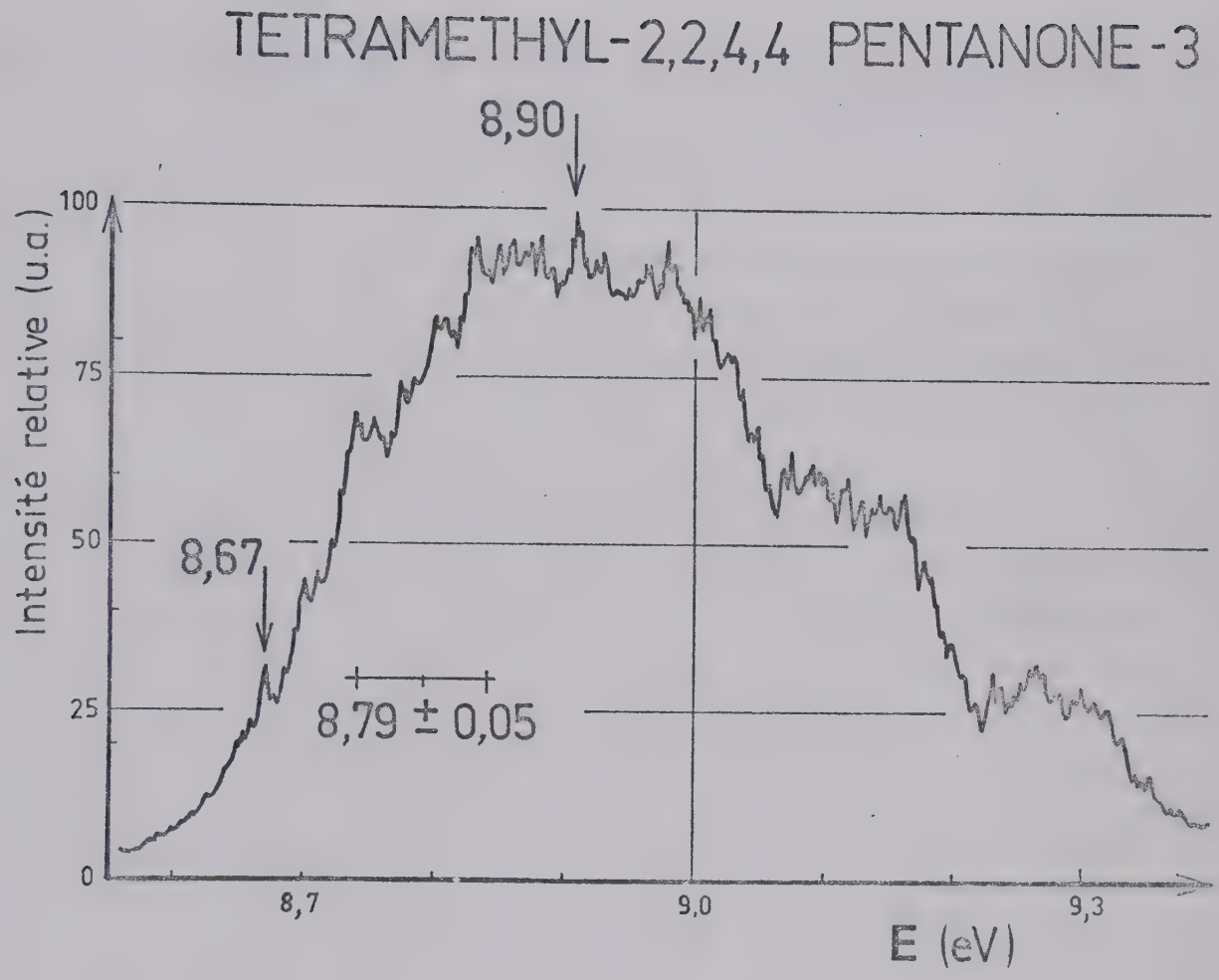

TETRAMETHYL-2,2,4,4 PENTANONE-3
8,90
8,67
8,79 ± 0,05
Intensité relative (u.a.)
100
75
50
25
0
8,7
9,0
9,3
E (eV)

FIG. 23

CHAPITRE 5

COMPARAISON DES POTENTIELS D'IONISATION OBTENUS PAR LES DEUX TECHNIQUES UTILISEES ET ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE L'IONISATION ET DE LA FRAGMENTATION

5.1. COMPARAISON DES RESULTATS SUR LES POTENTIELS D'IONISATION PAR LA TECHNIQUE D'IMPACT ELECTRONIQUE ET PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE.

La comparaison de nos résultats sur les potentiels d'ionisation des alcoylcétones obtenus par la technique d'impact électronique et par spectroscopie photoélectronique (Voir Tableau 4.2) conduit aux observations suivantes :

Pour l'acétone et la butanone-2, nos résultats par la technique d'impact électronique sont identiques à ceux trouvés par Cocksey et coll. (52) par spectroscopie photoélectronique. Les valeurs des PI déterminés par photoionisation sont plus faibles, notamment celles de Murad et coll. (45). Ces auteurs déterminèrent le potentiel d'ionisation par extrapolation de la courbe I(V), en ajoutant à cette valeur la demi-largeur à mi-hauteur de la fonction de distribution énergétique.

La valeur de 9,71 eV pour le potentiel d'ionisation de l'acétone est compatible avec la valeur trouvée par Dorman (48), qui utilisa aussi la méthode de Morrisson. Cette méthode semble donc être la seule susceptible de fournir de bons résultats sans impliquer nécessairement l'utilisation d'appareillages complexes. En effet, les méthodes autres que la méthode de Morrison, lorsqu'il s'agit de la technique d'impact électronique, donnent des résultats très différents entre eux et toujours trop élevés par rapport à 9,71 eV (Voir Tableau 3.2)

Pour les autres produits étudiés, nos résultats par la technique d'impact électronique sont supérieurs mais voisins de ceux obtenus par SPE. Il faut cependant noter que la reproductibilité des mesures par impact électronique n'est pas aussi bonne qu'en SPE ; ceci est probablement dû à la dispersion en énergie des électrons émis par le filament et au fait que l'électron incident et l'électron arraché quittent le complexe de transition avec une certaine énergie cinétique.

Pour discuter de nos résultats par impact électronique, nous prendrons comme référence nos propres mesures obtenues par spectroscopie photoélectronique, qui sont les plus précises à notre connaissance et qui nous ont permis de distinguer le potentiel "adiabatique expérimental" (le plus bas potentiel observé) du potentiel vertical.

Les figures 17 à 23 nous permettent de considérer trois cas possibles pour les produits étudiés :

- le potentiel "adiabatique expérimental" et le potentiel vertical coïncident (exemples : acétone et butanone-2 , voir figures 17 et 18). Pour ces produits, le potentiel mesuré par chacune des deux techniques correspond à la même transition, qui est certainement la transition adiabatique. Les résultats par impact électronique et par SPE sont identiques ou très voisins, ne différant pas de plus de 0,01 eV.

- le PI "adiabatique expérimental" et le PI vertical sont voisins (Δ(PI) $\simeq$ 0,05 eV). Exemples : pentanone-3 et méthyl-3 butanone-2 (voir figures 19 et 20). Le premier pic de la courbe d^2I/dV^2 obtenue en spectrométrie de masse (voir figures 11-a et 12-a) correspond probablement à la superposition de plusieurs transitions à partir de l'état fondamental de la molécule vers différents états vibrationnels de l'état électronique fondamental de l'ion.

La résolution en énergie du faisceau électronique n'étant pas suffisante, le potentiel mesuré ne correspond ni au PI adiabatique ni au PI vertical ; il est proche de ces deux potentiels et éventuellement en dehors de la fourchette comprise entre les deux.

Nous interprétons le résultat de 9,37 ± 0,03 eV pour la pentanone-3 comme la mesure du potentiel vertical (9,35(0) ± 0,006 eV par SPE) ; cette transition est beaucoup plus probable que la première observée (9,31 eV). Pour la méthyl-3 butanone-2 la transition "adiabatique expérimentale" a une importance relative plus grande que dans le cas de la pentanone-3 ; le résultat obtenu par la technique d'impact électronique représente encore la superposition de deux transitions, mais la première participerait davantage au pic d^2I/dV^2 que dans le cas de la pentanone-3.

- les deux potentiels sont nettement séparés pour des produits plus complexes : Δ(PI) ≃ 0,17 eV pour la diméthyl-3,3 butanone-2 et pour la diméthyl-2,4 pentanone-3; Δ(PI) ≃ 0,23 eV pour la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 (voir les figures 21, 22 et 23 respectivement).

La mesure par la technique d'impact électronique donne une valeur, pour le potentiel d'ionisation, comprise entre le potentiel "adiabatique expérimental" et le potentiel vertical ; il n'est pas possible d'attribuer le premier pic de la courbe dérivée seconde à la transition vers un état vibrationnel particulier de l'ion. Pour les deux premiers produits mentionnés, la valeur trouvée par la technique d'impact électronique est plus proche du potentiel "adiabatique expérimental" que du potentiel vertical, tandis que pour le troisième, elle est virtuellement la moyenne des deux.

Il est nécessaire de remarquer que pour des produits assez complexes, notamment, (voir figures 21-23), la première bande du spectre photoélectronique se présente comme un "massif" ; l'intensité du signal maximum est parfois très semblable à celle des signaux voisins et provient de pics non résolus correspondant à des transitions différentes. Ceci se traduit par le fait que le potentiel vertical observé pourrait ne pas correspondre exactement en énergie à la transition de probabilité maximum.

Des observations analogues sont valables en ce qui concerne le potentiel "adiabatique expérimental". Il est donc à envisager une éventuelle modification de certains résultats, en fonction d'un pouvoir de résolution supérieur d'appareillages dont on pourrait disposer dans l'avenir.

5.2. LOI DE SEUIL ET ETAT ELECTRONIQUE DE L'ION MOLECULAIRE

Les résultats des expériences de photoionisation (45) indiquent que la loi de seuil correspondante, pour les cétones, n'est pas indépendante de E ; ceci implique que pour l'ionisation par impact électronique, la loi de seuil n'est pas linéaire. Cependant, l'application de la méthode de Morrison pour obtenir les potentiels d'ionisation par la technique d'impact électronique donne de bons résultats, comparables à ceux obtenus par spectroscopie photoélectronique. Nous pensons donc que les déviations par rapport à la loi linéaire de seuil ne se font sentir que pour des énergies d' 1 eV environ au-dessus du seuil d'ionisation, et que les anomalies observées en photoionisation peuvent être dues à l'existence d'un deuxième état électronique de l'ion moléculaire.

Dans le cas de l'acétone, le potentiel d'apparition de l'ion acétyle est de 10,3 eV à 120°C (Voir Tableau 4.3) ; or, si nous nous reportons au spectre photoélectronique de

ce produit, dont la première bande est représentée sur la figure 17, nous voyons qu'il n'existe pas de pic à 10,3 eV. Par ailleurs, le seuil pour la deuxième ionisation déterminé par SPE est 11,93 eV (Voir Tableau 4.5).

Pour tenir compte de la température, il faut effectuer la convolution de la première bande du spectre photoélectronique avec la fonction de distribution de l'énergie thermique de l'acétone à 120°C (Voir Ch. 2.2) ; ceci donnerait une fonction résultante légèrement plus large en énergie que la bande SPE expérimentale, mais il n'y aurait toujours pas de pic à 10,3 eV. On peut donc conclure que le fragment CH_3CO^+ est formé à partir d'un état excité de l'ion moléculaire, ce qui confirme les résultats de Hurzeler et coll. (53) par photoionisation.

Ces observations sont valables pour des cétones plus complexes, bien que pour certaines, telles que la diméthyl-2,4 pentanone-3 ou la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3, la situation soit moins nette ; en effet, la convolution de la première bande du spectre photoélectronique et de la fonction de distribution de l'énergie thermique à 120°C doit donner une courbe qui comprend l'énergie correspondant, dans chaque cas, à la première fragmentation.

5.3. ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE L'IONISATION

5.3.1. Influence de la température sur le potentiel d'ionisation.

En spectroscopie photoélectronique, cette influence doit être négligeable à la température ambiante, car la plupart des molécules sont à l'état vibrationnel le plus bas de l'état fondamental. A une température élevée et pour des molécules assez complexes, il est possible d'avoir un nombre suffisant de molécules au niveau v" = 1 et de détecter

la transition $v' = 0 \leftarrow v'' = 1$, qui donnerait un pic à une énergie inférieure à celle correspondant au potentiel adiabatique. Nous considérons qu'à la température à laquelle nous avons travaillé (40°C), l'effet de température sur le premier potentiel d'ionisation des aldéhydes et des cétones par spectroscopie photoélectronique est nul ou négligeable.

Le seuil d'ionisation par impact photonique pour six alcoylcétones a été déterminé, à 26°C et 130°C, par Murad et Inghram (45) ; il n'a pas été observé de déplacement de ce seuil.

Nos mesures de PI et PA par la technique d'impact électronique ont été faites à 120 $\pm$ 5°C ; compte tenu des résultats de Murad, nous supposerons qu'il n'y a pas de déplacement du seuil d'ionisation. Ceci est en accord avec la nature de l'électron arraché. L'effet de température sur le potentiel d'ionisation doit être moindre lorsque l'orbitale de plus haute énergie occupée est un doublet libre, ce qui est le cas des cétones ; l'arrachement d'un électron σ , en revanche (ex : alcanes (54)), peut être davantage influencé par la température, du fait qu'une liaison est directement impliquée dans l'ionisation.

5.3.2. Chaleur de formation des ions moléculaires

Un des grands intérêts de la mesure des potentiels d'ionisation des molécules est la possibilité de calculer la chaleur de formation des ions moléculaires. Si nous considérons la réaction :

$$M + \bar{e} \rightarrow M^{+\cdot} + 2\,\bar{e} \qquad (5.1)$$

la chaleur de formation standard de l'ion moléculaire est calculable à partir de la formule :

$$\Delta H_f^\circ\,(M^{+\cdot}) = \Delta H_f^\circ\,(M) + PI\,(M) \qquad (5.2)$$

On suppose que l'influence de la température sur le potentiel d'ionisation est négligeable et que la chaleur de formation de l'électron est nulle.

Les valeurs de $\Delta H_f^\circ(M)$ et $\Delta H_f^\circ(M^{+\cdot})$ sont portées sur le Tableau 5.1 . Parmi les valeurs des chaleurs de formation standard des molécules, extraites de la littérature, certaines ont été obtenues expérimentalement et d'autres ont été calculées à partir de données bibliographiques. Dans deux cas, nous avons calculé $\Delta H_f^\circ(M)$ à partir de la chaleur de formation de l'alcane correspondant (59) (où $\succ C = O$ est remplacé par $\succ CMe$) en tenant compte de la contribution du groupe carbonyle et des perturbations topologiques de son environnement, selon la méthode proposée par Dubois et Herzog (58), et décrite dans (60).

Pour le calcul de $\Delta H_f^\circ(M^{+\cdot})$, nous avons utilisé les valeurs des PI mesurés par spectroscopie photoélectronique, qui figurent sur le Tableau 4.5 ; l'ion moléculaire considéré est donc à l'état vibrationnel le moins énergétique de l'état électronique fondamental, dans la limite de sensibilité et de résolution de l'appareil.

Il est intéressant de remarquer que les chaleurs de formation des ions moléculaires ont souvent été calculées à partir de potentiels d'ionisation déterminés par impact électronique ; le fait de mesurer un potentiel d'ionisation plus élevé que le potentiel d'ionisation adiabatique tendrait cependant à annuler un éventuel effet thermique sur le potentiel d'ionisation.

Tableau 5.1

Chaleurs de formation standard des molécules M et des ions moléculaires $M^{+\cdot}$, pour une série d'alcoylcétones

Produit	$-\Delta H_f^\circ$ (M) (Kcal/mole)	ΔH_f° ($M^{+\cdot}$) (Kcal/mole)
acétone	51,88 ± 0,12 (a)	172,0 ± 0,2
butanone-2	57,00 ± 0,20 (a)	162,7 ± 0,3
pentanone-2	61,89 ± 0,25 (b)	154,5 ± 0,3
pentanone-3	61,63 ± 0,20 (b)	153,0 ± 0,3
méthyl-3 butanone-2	62,73 ± 0,21 (b)	151,7 ± 0,3
hexanone-2	66,85 ± 0,21 (b)	148,3 ± 0,3
méthyl-3 pentanone-2	67,90 ± 0,32 (d)	146,2 ± 0,4
méthyl-4 pentanone-2	69,60 ± 0,34 (d)	144,8 ± 0,4
méthyl-2 pentanone-3	68,36 ± 0,22 (c)	141,4 ± 0,3
diméthyl-3,3 butanone-2	69,45 ± 0,21 (b)	140,8 ± 0,3
heptanone-2	71,79 ± 0,36 (e)	142,6 ± 0,4
heptanone-4	71,30 ± 0,31 (d)	138,5 ± 0,5
méthyl-5 hexanone-2	73,50 ± 0,40 (e)	140,6 ± 0,5
diméthyl-3,3 pentanone-2	72,60 ± 0,41 (d)	135,4 ± 0,5
diméthyl-4,4 pentanone-2	76,60 ± 0,45 (d)	136,2 ± 0,5
diméthyl-2,4 pentanone-3	74,40 ± 0,26 (c)	131,9 ± 0,3
triméthyl-2,2,4 pentanone-3	80,84 ± 0,29 (c)	122,0 ± 0,4
diméthyl-2,6 heptanone-5	85,47 ± 0,29 (c)	121,6 ± 0,5
tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3	82,65 ± 0,29 (c)	117,3 ± 0,5

(a) réf. 55 ;
(b) réf. 56 ;
(c) réf. 57 ;
(d) réf. 58 ;
(e) valeurs calculées selon la méthode proposée dans 58.

5.4. ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA FRAGMENTATION

5.4.1. Effet de température sur les potentiels d'apparition des ions fragments

Si la température peut avoir un effet très faible sur le potentiel d'ionisation, il n'en est pas de même pour les potentiels d'apparition des fragments. En effet, les PA vont diminuer en fonction de l'énergie interne emmagasinée par la molécule sous forme d'énergie vibrationnelle. Murad et Inghram (45) ont observé un déplacement du seuil d'apparition des fragments sensiblement égal, en valeur absolue, à la variation d'énergie thermique U emmagasinée :

$$\Delta(PA) \; / \; \Delta U \simeq - 1 \qquad (5.3)$$

Il faut cependant remarquer que ce n'est pas le cas pour les alcanes (54), pour lesquels l'énergie thermique U n'est utilisable qu'en partie pour la fragmentation.

Nos mesures de PA, faites à 120°C, nécessitent donc une correction pour obtenir les valeurs à 25°C, si on désire calculer les chaleurs de formation standard des ions fragments. Les variations d'énergie interne emmagasinée (ΔU) peuvent être calculées approximativement à partir des données de capacité calorifique (61).

Les expériences de Murad et Inghram (45) nous permettent de calculer les valeurs de ΔU entre 25°C et 120°C , par interpolation, pour l'acétone et pour la butanone-2 (ainsi que pour la pentanone-2 et pour l'hexanone-2). Pour les autres produits de notre série, nous avons calculé les valeurs de $\Delta U(298 \longrightarrow 393°K)$ en supposant que les énergies internes emmagasinées varient, d'un produit à l'autre de la série, dans le même rapport que les chaleurs de formation standard des molécules ; nous avons choisi la pentanone-2 et l'hexanone-2 comme produits étalons et nous avons appliqué la formule :

$$\frac{\Delta U(X) - \Delta U(D)}{\Delta U(C) - \Delta U(D)} = \frac{\Delta H_f^\circ (X) - \Delta H_f^\circ (D)}{\Delta H_f^\circ (C) - \Delta H_f^\circ (D)} \qquad (5.4)$$

où X représente le produit, C la pentanone-2 et D l'hexanone-2.

Tableau 5.2

Différence d'énergie interne emmagasinée entre 298°K et 313°K pour une série d'alcoylcétones

Produit	ΔU (298 → 393°K) (eV)
Acétone	0,11
Butanone-2	0,16
Pentanone-3	0,20
Pentanone-2	0,21
Méthyl-3 butanone-2	0,22
Hexanone-2	0,26
Diméthyl-3,3 butanone-2	0,28
Diméthyl-2,4 pentanone-3	0,33
Tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3	0,42

Sur le Tableau 5.2 sont portées les valeurs de ΔU (298°K → 393°K), dont cinq donc, ont été calculées à partir de la formule 5.4 . Les valeurs des potentiels d'apparition à 298°K calculées à partir de la formule :

$$PA\ (298°K) = PA\ (393°K) + \Delta U\ (298 \rightarrow 393°K) \qquad (5.5)$$

figurent sur la dernière colonne du Tableau 4.3

5.4.2. Calcul des chaleurs de formation des ions fragments.

La mesure du potentiel d'apparition des ions est intéressante, parce qu'elle peut permettre de calculer la chaleur de formation de ces ions ; dans certains cas il est possible, par des calculs thermodynamiques, de déterminer des chemins réactionnels, ou bien de décider si des ions de même formule brute possèdent ou non la même structure (62).

Pour la réaction :

$$M + \bar{e} \; (\rightarrow M^{+\cdot} + 2\,\bar{e}) \rightarrow A^+ + B^\cdot + 2\,\bar{e} \qquad (5.6)$$

la chaleur standard de réaction, c'est à dire le potentiel d'apparition de A^+ à 298°K, est égale à :

$$PA_{298°K}(A^+) = \Delta H_f°(A^+) + \Delta H_f°\,(B^\cdot) - \Delta H_f°\,(M) + Ex \qquad (5.7)$$

où Ex représente un "excès d'énergie", qui provient du fait que A^+ et $B^\cdot$ peuvent être dans un état électronique autre que l'état fondamental et excités vibrationnellement ou, dans certains cas, posséder une énergie cinétique. A ceci s'ajoute le "kinetic shift" qui tend à élever encore le PA mesuré (Voir Ch. 2.5).

La formule 5.7 indique que si nous connaissons $\Delta H_f°\,(M)$ et $\Delta H_f°\,(B^\cdot)$, il est possible de calculer $\Delta H_f°(A^+)$ à condition de pouvoir calculer, ne serait-ce qu'approximativement, ou bien négliger, Ex.

La Figure 24 illustre les relations entre les différentes grandeurs thermodynamiques. En général pour les réactions pour lesquelles il y a, à l'état de transition, formation de liaison et élimination d'une molécule neutre (ex : réactions de réarrangement), l'énergie d'activation de la réaction inverse $E_o(inv)$ est importante ; elle apparaît comme énergie translationnelle des produits, ou bien totalement ou partiellement, comme énergie vibrationnelle.

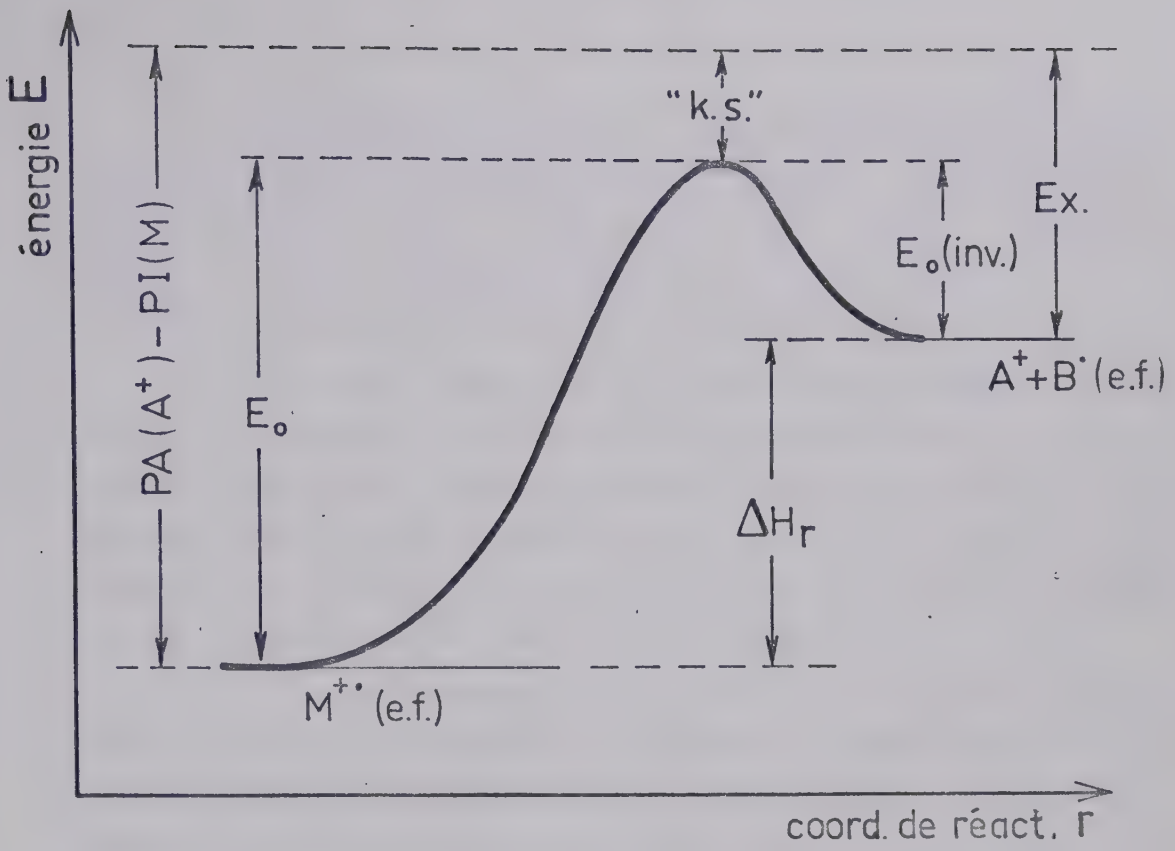


FIG. 24 - Schéma réactionnel; relations entre les différentes grandeurs thermodynamiques.

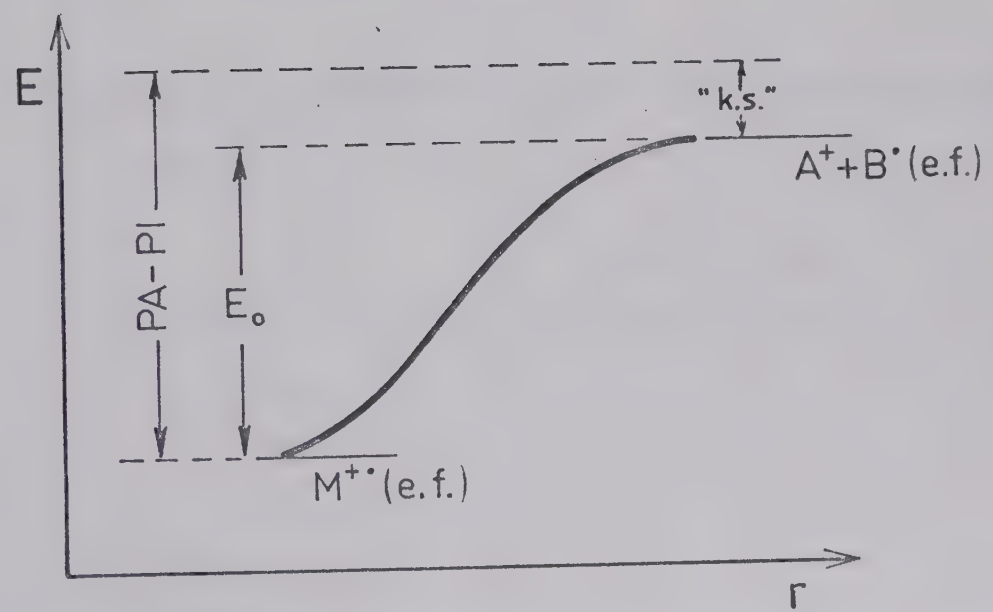


FIG. 25 - Schéma réactionnel simplifié, pour une réaction de simple coupure de liaison

En revanche, pour les réactions de simple coupure de liaison et perte d'un radical, E_o(inv) est négligeable si on considère qu'à l'état gazeux les radicaux réagissent entre eux sans endothermicité. Ce cas est illustré sur la Figure 25 (simplification de la Figure 24).

Pour les réactions qui nous intéressent, l'excès d'énergie Ex sera principalement constitué par le "kinetic shift", puisque l'énergie d'activation de la réaction inverse est négligeable, à condition, toutefois, que l'ion fragment et le radical formés soient dans leur état fondamental et ne possèdent pas d'énergie cinétique.

Il a été démontré (48) que l'ion CH_3CO^+ provenant de l'acétone ne possède pas d'énergie cinétique au voisinage du seuil de fragmentation ; les fragments issus d'ions moléculaires plus complexes, possédant donc un plus grand nombre de degrés de liberté, n'en auront pas, à plus forte raison, puisque le plus grand nombre de croisements d'hypersurfaces d'énergie potentielle favorise la conversion interne d'énergie en énergie vibrationnelle.

Tableau 5.3

Chaleurs de formation standard de radicaux alcoyles

R	ΔH_f° (R.) (Kcal / mole)
$CH_3\cdot$	33
$C_2H_5\cdot$	26
$i\text{-}C_3H_7\cdot$	16
$t\text{-}C_4H_9\cdot$	4,5

Pour les produits asymétriques étudiés, l'énergie d'activation de la réaction qui donne $B^+ = CH_3CO^+$ est, dans tous les cas, supérieure à celle de formation de $A^+ = RCO^+$. Le Tableau 5.3 indique la chaleur de formation standard des radicaux alcoyles (63) (64) que nous avons utilisé pour le calcul de la chaleur de formation apparente :

$$\Delta H' (F^+) = \Delta H_f^\circ (F^+) + Ex \qquad (5.8)$$

à l'aide de la formule 5.7, pour $F^+ = A^+$ ou B^+. Les valeurs de $\Delta H' (F^+)$ figurent sur le tableau 5.4.

Ion CH_3CO^+ : lorsqu'il provient de l'acétone, ce fragment ne possède pas d'énergie cinétique et le "kinetic shift" est négligeable (Voir Tableau 2.1) ; sa chaleur de formation standard peut donc être calculée directement par la formule 5.7 , pour M = acétone et $B^\cdot = CH_3^\cdot$, en faisant $Ex \simeq 0$, ce qui donne $\Delta H_f^\circ (CH_3CO^+) = 153$ Kcal/mole.

A partir des valeurs $PA (CH_3CO^+) = 10,30$ eV et $D (CH_3CO - CH_3) = 3,35$ eV (65) (où D représente une énergie de liaison) nous obtenons la valeur de $PI (CH_3CO^\cdot) = 6,95$ eV , comparable à la valeur (6,85 eV) trouvée par Dorman (48).

Pour l'ion CH_3CO^+ issu des autres ions moléculaires, la valeur de $\Delta H'$ est supérieure à 153 Kcal/mole. Cette différence (Ex) sera discutée dans la section suivante (5.4.3.).

Ion $C_2H_5CO^+$: la valeur de la chaleur de formation standard de cet ion calculée est de $\Delta H_f^\circ (C_2H_5CO^+) = 145,5$ Kcal/mole, quelle que soit sa provenance. On suppose donc que le "kinetic shift" est négligeable pour la fragmentation de la butanone-2 et de la pentanone-3.

Tableau 5.4

Chaleurs de formation apparentes des ions fragments (dont la provenance est indiquée)

Ion moléculaire	Ion fragment	$\Delta H'$ (F) (Kcal/mole)
$CH_3CO\ CH_3\urcorner^{+\cdot}$	$CH_3\ CO^+$	153
$C_2H_5CO\ CH_3\urcorner^{+\cdot}$	$CH_3\ CO^+$	163
$i\text{-}C_3H_7CO\ CH_3\urcorner^{+\cdot}$	$CH_3\ CO^+$	168
$t\text{-}C_4H_9CO\ CH_3\urcorner^{+\cdot}$	$CH_3\ CO^+$	$\simeq$186
$C_2H_5CO\ CH_3\urcorner^{+\cdot}$	$C_2H_5\ CO^+$	145,5
$C_2H_5CO\ C_2H_5\urcorner^{+\cdot}$	$C_2H_5\ CO^+$	145,5
$i\text{-}C_3H_7CO\ CH_3\urcorner^{+\cdot}$	$i\text{-}C_3H_7CO^+$	132,5
$i\text{-}C_3H_7CO\text{-}i\text{-}C_3H_7\urcorner^{+\cdot}$	$i\text{-}C_3H_7CO^+$	130 - 135,5
$t\text{-}C_4H_9CO\ CD_3\urcorner^{+\cdot}$	$t\text{-}C_4H_9CO^+$	123,5
$t\text{-}C_4H_9CO\text{-}t\text{-}C_4H_9\urcorner^{+\cdot}$	$t\text{-}C_4H_9CO^+$	129 - 135,5

La valeur ΔH_f° $(C_2H_5CO^+) \simeq 145$ Kcal/mole est cependant un peu élevée par rapport à la valeur donnée dans 66 (143 Kcal/mole) ce qui est dû en partie au choix de ΔH_f° $(C_2H_5CO\ CH_3)$.

Ion i-$C_3H_7CO^+$: la réaction de formation de l'ion i-$C_3H_7CO^+$ issu de la méthyl-3 butanone-2 , donne une valeur de 132,5 Kcal/mole . Cependant, pour le même ion provenant de la diméthyl-2,4 pentanone-3 , on trouve ΔH_f° (i-$C_3H_7CO^+$) = 130 Kcal/mole ; le premier pic de la courbe d^2I / dV^2 (Voir Figure 15-b) est plus ou moins masqué par un deuxième pic qui correspondrait à la formation de l'ion avec un excès d'énergie de 0,23 eV.

La valeur de 130 Kcal/mole pour l'ion i-$C_3H_7CO^+$ indiquerait qu'il est formé à partir de $M^{+\cdot}$ = i-$C_3H_7CO\ CH_3]^{+\cdot}$ avec un excès d'énergie de 0,11 eV .

Ion t-$C_4H_9CO^+$: l'ion provenant de la diméthyl-3,3 butanone-2 (D_3 - 1,1,1) conduit à une valeur de 123,5 Kcal/mole. Si nous supposons que le "kinetic shift" pour cette réaction est un peu plus élevé que pour la réaction de formation de i-$C_3H_7CO^+$ à partir de la méthyl-3 butanone-2 , c'est-à-dire de l'ordre de 0,15 eV , nous obtenons la valeur approximative :

$$\Delta H_f^\circ\ (t\text{-}C_4H_9 - CO^+) = 120 \text{ Kcal/mole.}$$

La tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 se fragmenterait donc, pour donner l'ion t-$C_4H_9CO^+$ avec un excès d'énergie de l'ordre de 0,4 eV (la flèche qui indique le pic correspondant sur la figure 16-b est entre parenthèses) ou bien d'environ 0,7 eV dans le deuxième cas.

L'excès d'énergie observé pour la fragmentation de la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 est probablement dû en partie, au fait que la sensibilité de la mesure du courant ionique ainsi que la résolution en énergie ne sont pas

suffisantes pour l'étude d'un fragment provenant d'un ion moléculaire aussi complexe.

5.4.3. Calcul du"kinetic shift"

Lors de la formation des ions $A^+ = RCO^+$, il n'a été observé un "kinetic shift" que pour les ions plus complexes : 0,11 eV pour la formation de $i\text{-}C_3H_7CO^+$ à partir de la méthyl-3 butanone-2 ; ≃ 0,15 eV pour la formation de $t\text{-}C_4H_9CO^+$ à partir de la diméthyl-3,3 butanone-2 (D_3 -1,1,1) et ≃ 0,4 eV pour la formation de $t\text{-}C_4H_9CO^+$ issu de la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3.

En ce qui concerne l'ion $B^+ = CH_3CO^+$, il est possible de calculer pour chaque réaction l'excès d'énergie ou "kinetic shift", dans notre cas, à partir de la chaleur de formation apparente et de ΔH_f° (CH_3CO^+) = 153 Kcal/mole , calculée pour l'acétone.

Les valeurs de "kinetic shift" ainsi calculées figurent sur le Tableau 5.5 ; sur la dernière colonne nous portons les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction à 298°K , calculée à partir de la formule :

$$E_o = PA_{298°K}\ (B^+) - PI\ (M) - \text{"k.s."} \qquad (5.9)$$

Il est intéressant de remarquer que le "kinetic shift" est plus important lorsque l'énergie d'activation est plus élevée. Il augmente aussi avec la complexité croissante de la molécule, c'est-à-dire avec le nombre de degrés de liberté vibrationnels. Ceci correspond aux prévisions de la théorie statistique des spectres de masse (Voir Ch. 2.4 et 2.5).

Tableau 5.5.

"Kinetic shift" pour la réaction de formation de l'ion CH_3CO^+ à partir de différents ions moléculaires

Ion moléculaire	"k.s." (eV)	E_o (eV)
Acétone	≃ 0	0,59
Butanone-2	0,43	0,72
Méthyl-3 butanone-2	0,63	0,75
Diméthyl-3,3 butanone-2	≃ 1,4	≃ 0,8

Les variations de formation de $A^+ = RCO^+$ ont un "kinetic shift" négligeable (ex : acétone et butanone-2) ou faible (méthyl-3 butanone-2 et diméthyl-3,3 butanone-2). (Le cas de la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 a été discuté plus haut).

En revanche, les réactions de formation de l'ion $B^+ = CH_3CO^+$ ont un "kinetic shift" beaucoup plus élevé. Néanmoins, les deux réactions sont des coupures simples de liaisons. L'excès d'énergie qu'il faut fournir pour avoir l'ion B^+ par rapport à celle que l'on fournit pour obtenir A^+ doit, en grande partie, être dû à la compétitivité des deux réactions, et donc, au "competitive shift" (Voir Ch. 2.5.) : il est nécessaire de fournir une énergie supplémentaire à l'ion moléculaire pour qu'il puisse se décomposer en donnant B^+ à une vitesse $k_B(E)$ suffisante pour que cet ion B^+ soit détectable dans le spectromètre de masse.

Une confirmation de ces observations est donnée dans le paragraphe suivant.

5.5. CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE DE FRAGMENTATION DE L'ION MOLECULAIRE DE LA BUTANONE-2

Les résultats précédents nous ont permis de calculer les constantes de vitesse de fragmentation de $M^{+\cdot} = C_2H_5CO\ CH_3^{+\cdot}$, $k_A(E)$ et $k_B(E)$, pour donner les ions fragments $A^+ = C_2H_5CO^+$ et $B^+ = CH_3CO^+$, à l'aide de la formule 2.7 (Voir Ch. 2.4).

Le "kinetic shift" pour la réaction A étant négligeable, l'énergie d'activation est donnée par la différence entre le potentiel d'apparition de $C_2H_5CO^+$ et le potentiel d'ionisation de la butanone-2, soit $E_o(A) = 0,68$ eV ; l'énergie d'activation de la réaction B est $E_o(B) = 0,72$ eV (Voir Tableau 5.5).

Nous avons pris comme facteurs de fréquence les fréquences de vibration moléculaires données dans (61) : $\nu_A = 2,28.10^{13}\ s^{-1}$; $\nu_B = 3,52.10^{13}\ s^{-1}$, et comme nombre effectif d'oscillateurs, un tiers du nombre total de degrés de liberté vibrationnels 3n-6, soit s-1 = 10 (n = 13).

Sur le Tableau 5.6, nous portons quelques valeurs de l'énergie interne et de log $k_A(E)$ et log $k_B(E)$ ainsi calculées, qui ont permis de tracer la courbe représentée sur la Figure 26.

Le point d'intersection des deux courbes correspond à E' = 1,65 eV. Ceci signifie que pour les énergies inférieures à 1,65 eV, au-dessus du potentiel d'ionisation, la vitesse de formation de B est inférieure à celle de formation de A. Il faut donc fournir un supplément d'énergie appelé "competitive shift" pour avoir des quantités de B^+ suffisantes pour être détectées dans le spectromètre. S'il n'y avait pas de compétitivité entre les deux réactions, il suffirait que l'ion moléculaire $M^{+\cdot}$ ait une énergie interne de l'ordre de 0,87 eV (Voir Tableau 5.6) pour que la vitesse

Tableau 5.6

Valeurs des logarithmes des constantes de vitesse des réactions de formation de A^+ et B^+ en fonction de l'énergie interne de M^+

E (eV)	$\log_{10} k_A$ (E)	$\log_{10} k_B$ (E)
0,72	0,805	-
0,75	3,058	- 0,433
0,8	5,119	3,547
0,85	6,368	5,392
0,9	7,240	6,557
1,0	8,409	8,018
1,2	9,726	9,567
1,4	10,470	10,410
1,6	10,955	10,950
1,8	11,297	11,328
2,2	11,752	11,825
3,0	12,242	12,355

de formation de B soit d'environ 10^6 et pour que B^+ soit donc détecté dans le spectromètre. Le "kinetic shift" serait dans ce cas-là de 0,15 eV , et non de 0,43 eV (valeur qui figure sur le tableau 5.5). La différence entre ces deux valeurs (0,3 eV) correspondrait par conséquent au "competitive shift".

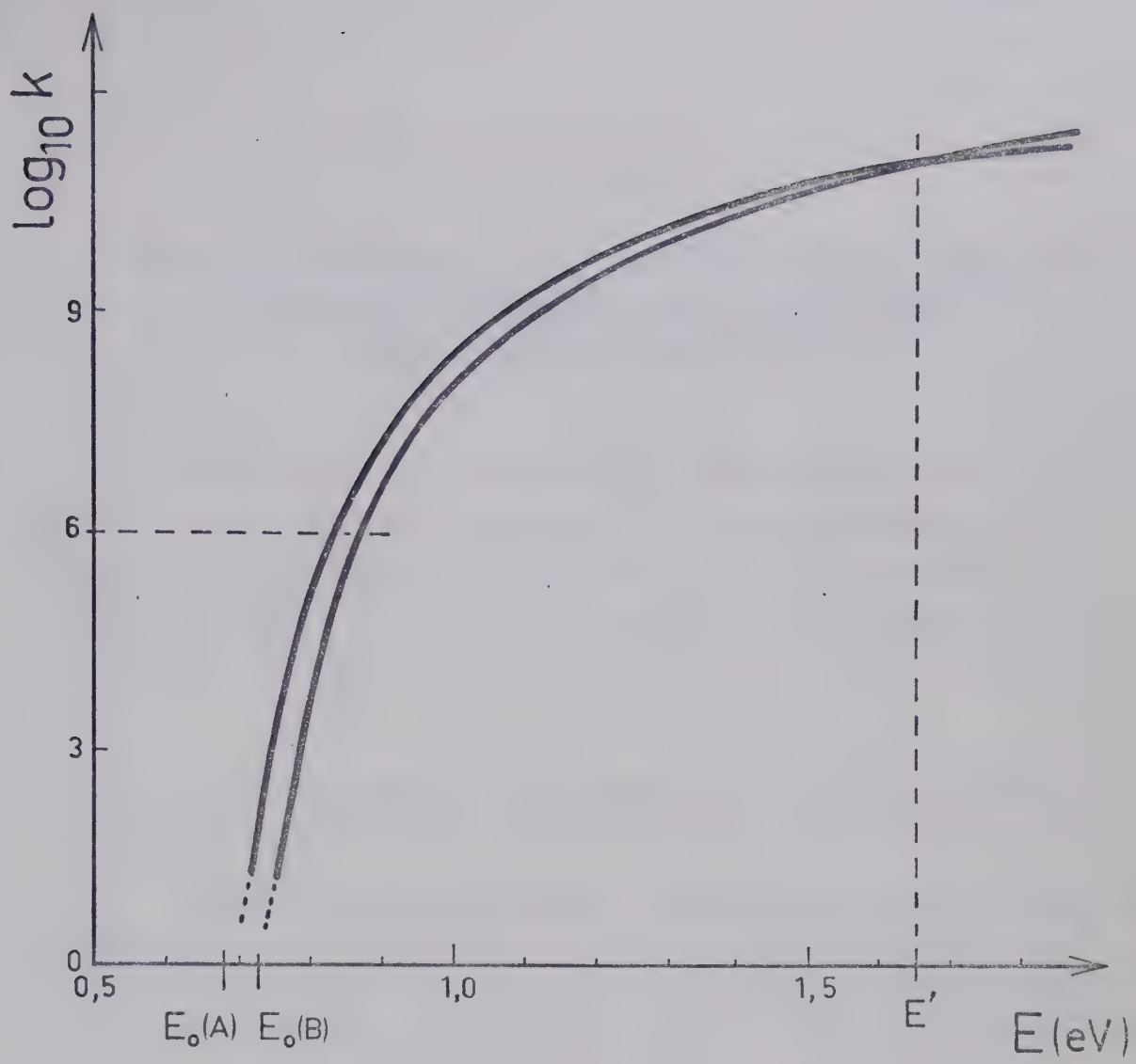


FIG. 26 - Constantes de vitesse $k_A(E)$ et $k_B(E)$ pour les réactions de fragmentation de l'ion moléculaire de la butanone-2

Il faut remarquer que la formule donnée par la théorie du quasi-équilibre, dans sa forme la plus simple ne donne pas toujours de très bons résultats, ce qui est particulièrement critique au voisinage du seuil de fragmentation. Néanmoins, notre calcul montre, d'une façon "semi-quantitative", que l'excès d'énergie observé pour les réactions de formation de l'ion $B^+ = CH_3CO^+$ est en grande partie dû à la compétitivité des réactions de l'ion moléculaire.

CHAPITRE 6

EFFETS DE STRUCTURE SUR LE PREMIER ET SUR LE DEUXIEME POTENTIEL D'IONISATION DES ALCOYLCETONES & DES ALDEHYDES ALIPHATIQUES

La mesure, par spectroscopie photoélectronique, du premier et du deuxième potentiel d'ionisation d'une vaste population d'aldéhydes aliphatiques et d'alcoylcétones, a permis de mettre en évidence les effets structuraux et les différents facteurs qui déterminent la valeur de ces potentiels.

6.1. EFFETS STRUCTURAUX SUR LE PREMIER POTENTIEL D'IONISATION

Pour les alcoylcétones et pour les aldéhydes aliphatiques, il est admis (1) que l'électron qui occupe l'orbitale de plus haute énergie est un électron (n) du doublet libre de l'oxygène du groupe carbonyle. L'arrachement de cet électron est facilité par l'effet électro-donneur des deux substituants sur le groupe carbonyle. Une corrélation a été établie (66) entre les potentiels d'ionisation de ces produits carbonylés, pris dans un ensemble, et l'effet inducteur ou bien l'effet polaire des deux substituants (y compris l'hydrogène) sur le groupe CO ; le coefficient de corrélation n'est cependant pas donné.

Nous avons corrélé nos résultats sur le premier potentiel d'ionisation pour les trente produits constituant la population étudiée avec le paramètre $\Sigma\sigma^*$ de Taft (67), exprimant la somme des effets polaires des deux substituants R et (ou bien) H sur le foyer de la molécule $\rangle C = O$. En phase

gazeuse, cet effet polaire se transmet à travers les liaisons et correspond donc à un effet inducteur.

Le coefficient de corrélation obtenu est r_t = 0,872 et la pente p_t = 1,08. La corrélation est médiocre ; il n'est donc pas possible de décrire la variation du premier potentiel d'ionisation en fonction, uniquement, de l'effet inducteur des substituants. Nous avons essayé de déterminer les différents facteurs ayant une influence, et nous les discutons par ordre d'importance.

6.1.1. Effets prépondérants sur le premier potentiel d'ionisation

6.1.1.1. Degré de substitution

Nous avons distingué trois sous-populations S_0 , S_1 et S_2 , de degré de substitution 0 (formaldéhyde), 1 (aldéhydes aliphatiques) et 2 (alcoylcétones) respectivement.

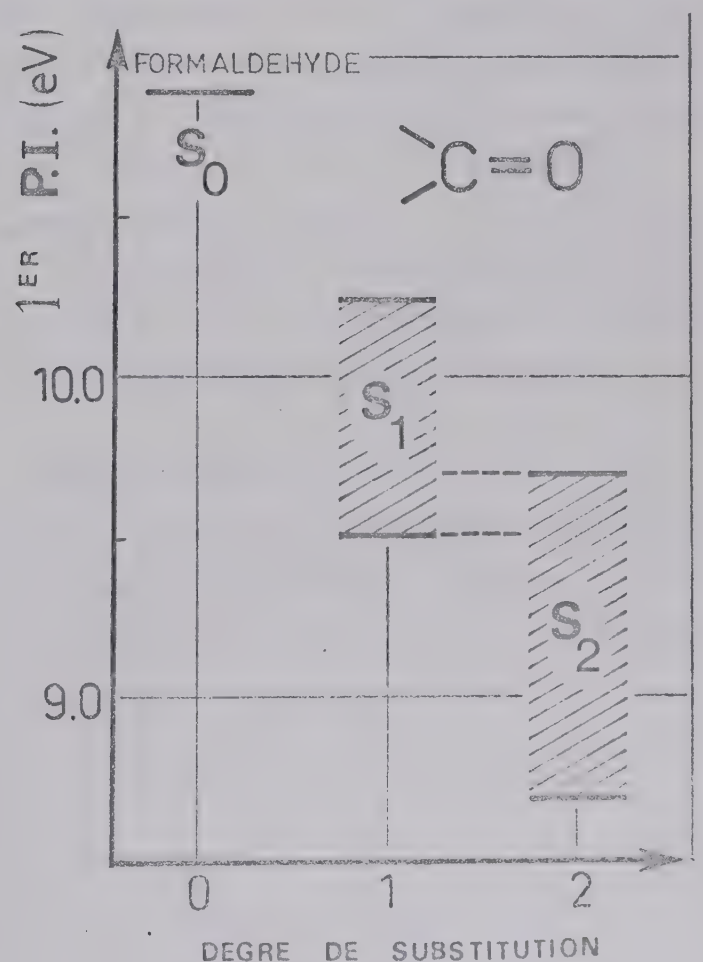


FIG. 27 - Variation du premier potentiel d'ionisation avec le degré de substitution sur le foyer de la molécule (>C=O)

La figure 27 montre le domaine de variation du 1er PI en fonction du degré de substition. Si nous comparons les domaines de S_1 et de S_2 , nous observons qu'il existe une zone de recoupement, qui comprend deux cétones (acétone et butanone-2) et environ la moitié des aldéhydes étudiés. Qualitativement, cette situation est analogue à celle observée pour les alcènes (68), pour lesquels le degré de substitution sur le foyer $\rangle C = C \langle$ (variable de 0 à 4) est déterminant de la valeur du potentiel d'ionisation.

Pour la série formée par les produits HCHO , CH_3CHO et CH_3COCH_3 (voir tableaux 4.4 et 4.5), nous observons que le remplacement d'un atome d'hydrogène du formaldéhyde par un méthyle, diminue le PI de 0,66 eV ; le remplacement du deuxième hydrogène par un méthyle ne produit qu'une diminution de 0,52 eV : l'effet de la première substitution est donc plus important que celui de la seconde.

Si nous considérons maintenant le couple t-Bu-CHO et t-Bu-CO-Me, nous remarquons que le remplacement de l'hydrogène par le radical méthyle n'entraîne une diminution que de 0,38 eV. L'effet de la deuxième substitution est moindre lorsque le premier substituant est plus important.

Pour les substituants autres que Me et t-Bu, la diminution du PI due à la deuxième substitution ($H \rightarrow CH_3$) est comprise entre 0,52 et 0,38 eV. Ce phénomène d'"amortissement" est aussi observé pour les alcènes (68).

6.1.1.2. Effet inducteur

Nous reprenons le paramètre σ^* de Taft pour expliquer l'influence de l'effet inducteur sur la valeur du PI, mais en considérant séparément les sous-populations S_1 et S_2 .

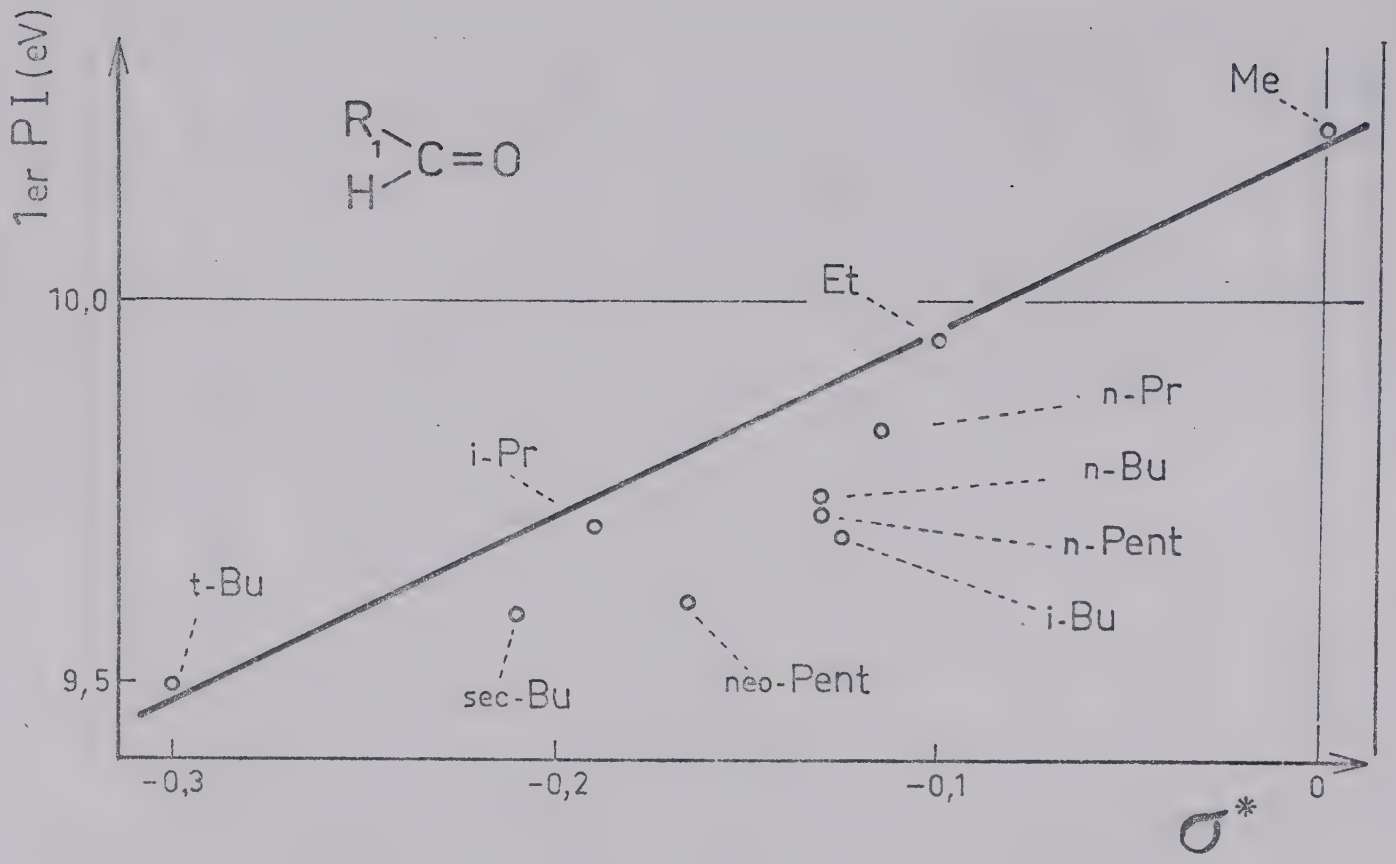


FIG. 28 - Influence de l'effet inducteur du substituant sur le premier potentiel d'ionisation des aldéhydes.

La figure 28 montre l'influence de l'effet inducteur sur le 1er PI des aldéhydes aliphatiques. Parmi ces produits, si nous ne considérons que les quatre dont le substituant est respectivement Me , Et, i-Pr ou t-Bu ($S_1' \subset S_1$) le coefficient de la corrélation C_1 obtenue est excellent, $r_1 = 0,996$ et la pente est $p_1 = 2,45$.

La figure 29, analogue à la précédente, montre l'influence de l'effet inducteur additif des deux substituants sur le 1er PI des cétones. Si nous ne considérons que les produits appartenant à $S_2' \subset S_2$, qui comportent exclusivement les substituants Me , Et , i-Pr ou t-Bu (à l'exception de t-Bu-CO-i-Pr et t-Bu-CO-t-Bu), nous obtenons pour la corrélation C_2 (1er PI = f ($\Sigma\sigma^*$) un coefficient $r_2 = 0,998$ et une pente $p_2 = 2,04$. Si on inclut la t-Bu-CO-i-Pr la corrélation est encore très bonne ($r_2' = 0,995$; $p_2' = 1,92$) ; le fait d'inclure aussi la t-Bu-CO-t-Bu rend cette corrélation un peu moins satisfaisante ($r_2'' = 0,992$; $p_2'' = 1,78$).

Les potentiels d'ionisation de ces deux produits non considérés dans C_2 , dont les deux substituants ont des paramètres σ^* importants, sont trop élevés par rapport aux valeurs données par cette relation. Ceci pourrait être dû au fait que le carbone sp^2 du groupe CO n'est pas capable de transmettre, dans leur totalité, ces effets inducteurs élevés pour les cétones, notamment dans le cas de la di-t-butylcétone.

Il est intéressant de remarquer que les pentes des droites des corrélations C_1 et C_2 ne sont pas égales : $p_1 = 2,45$ et $p_2 = 2,04$. Ceci indique que la variation du 1er PI avec l'effet inducteur est plus importante pour les aldéhydes que pour les cétones, ce qui correspond au phénomène d'amortissement déjà signalé.

Si pour tous les produits de S_1 et de S_2 l'effet inducteur exerce une influence prépondérante sur la valeur du 1er PI, l'écart entre la valeur expérimentale et la

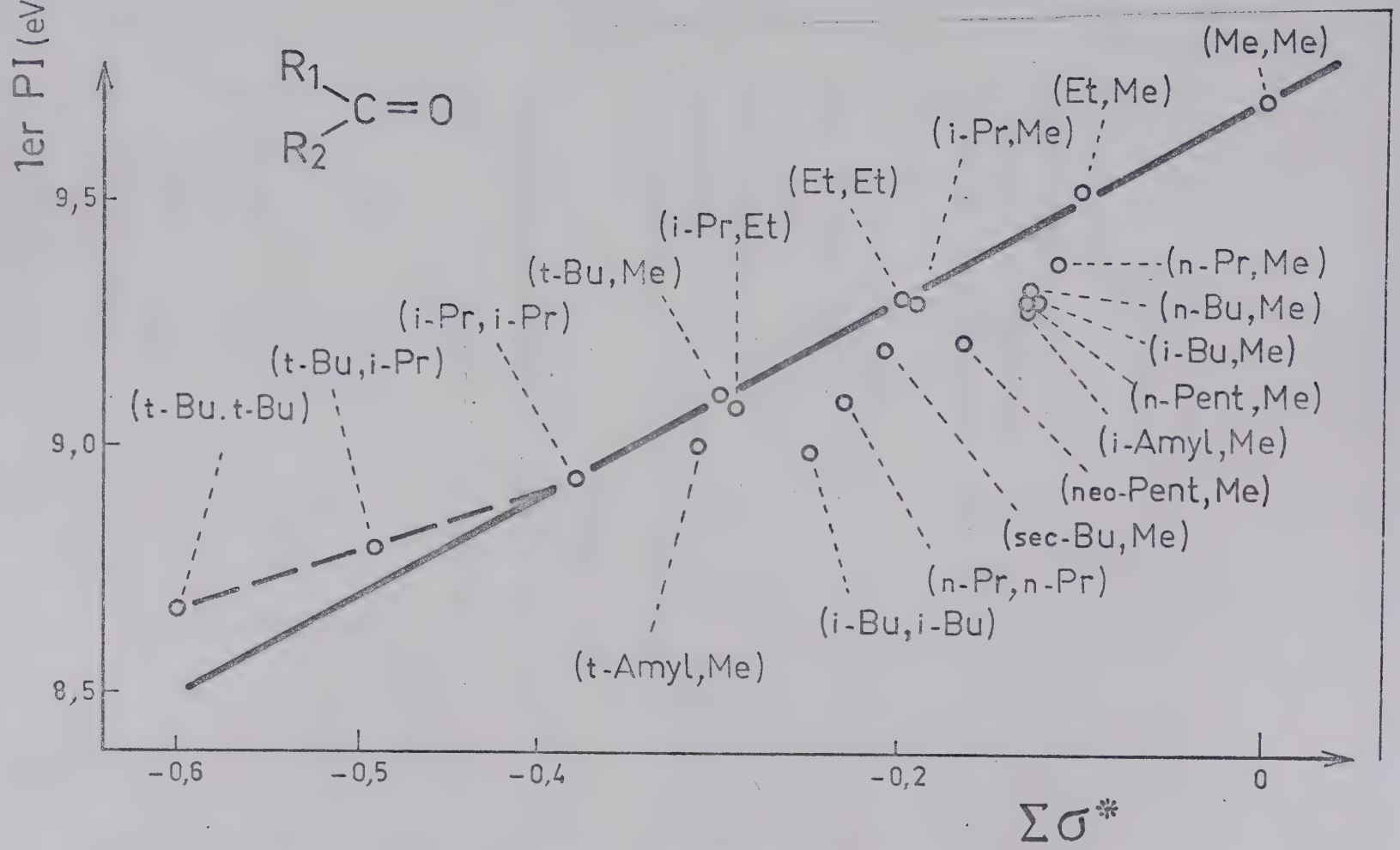


FIG. 29 - Influence de l'effet inducteur des deux substituants sur le premier potentiel d'ionisation des alcoylcétones.

valeur correspondante sur la droite de la corrélation C_1 ou C_2 , indique qu'une influence secondaire se superpose à cet effet.

6.1.2. Interaction "à travers l'espace"

Les produits de S_1 ou S_2 exclus jusqu'à présent (substituant R_1 ou $R_2 \neq$ Me , Et , i-Pr , t-Bu) ont tous des PI inférieurs à la valeur calculée par la relation C_1 ou C_2 . Ils comportent tous au moins un substituant possédant un ou plusieurs atomes de carbone en γ de CO (et des H-γ).

Nous portons sur le tableau 6.1 les abaissements des 1er PI, appelés ΔPI^* pour les produits R_1CHO , R_1COMe et R_1COR_1 , en fonction des différents substituants R_1 . Les valeurs de ΔPI^* sont obtenues par différence entre le potentiel d'ionisation calculé à partir de C_1 ou de C_2 et le potentiel d'ionisation expérimental.

Tableau 6.1

Abaissement du 1erPI (ΔPI^*) pour des aldéhydes et des cétones

R_1	ΔPI^* (meV)		
	R_1CHO	R_1COMe	R_1COR_1
n-Pr	90	94	143
n-Bu	141	116	-
i-Bu	204	161	222
sec-Bu	103	75	-
n-Pent	167	149	-
i-Amyl	-	163	-
néo-Pent	193	149	-
t-Amyl	-	51	-

L'analyse des valeurs présentées sur le tableau 6.1 nous permet de faire les remarques suivantes :

- les valeurs de ΔPI^* sont plus faibles de 20 % environ, pour les produits R_1COMe que pour les produits R_1CHO (à l'exception du cas où R_1 = n-Pr). Encore une fois, l'effet observé est plus important pour les aldéhydes que pour les cétones.

- pour les cétones symétriques, telles que la di-n-propylcétone et la di-i-butylcétone, l'abaissement dû au second substituant est plus faible que celui dû au premier ; il ne représente que 50 % environ dans le cas de la di-n-propylcétone et 40 % environ dans le cas de la di-i-butylcétone. On retrouve l'amortissement observé pour les autres effets.

- pour les produits R_1CHO , l'ordre relatif des substituants en fonction de l'abaissement de PI qu'ils produisent est le suivant :

i-Bu $\gtrsim$ néo-Pent > n-Pent > n-Bu > sec-Bu $\gtrsim$ n-Pr

- pour les produits R_1COMe cet ordre est :

i-Amyl $\simeq$ i-Bu > néo-Pent = n-Pent > n-Bu > n-Pr > sec-Bu > t-Amyl

Examinons maintenant les différents substituants en fonction de leur effet (voir figure 30).

Substituants possédant des H-γ primaires.

Les radicaux n-Pr , sec-Bu et t-Amyl possèdent un méthyle en γ de CO . Pour les produits R_1COMe , nous remarquons que l'abaissement du PI est faible et diminue progressivement lorsqu'on passe de n-Pr à t-Amyl par substitution des hydrogènes par des méthyles en α de CO. (Pour le produit n-Pr-CHO , la valeur de ΔPI^* nous paraît anormalement faible).

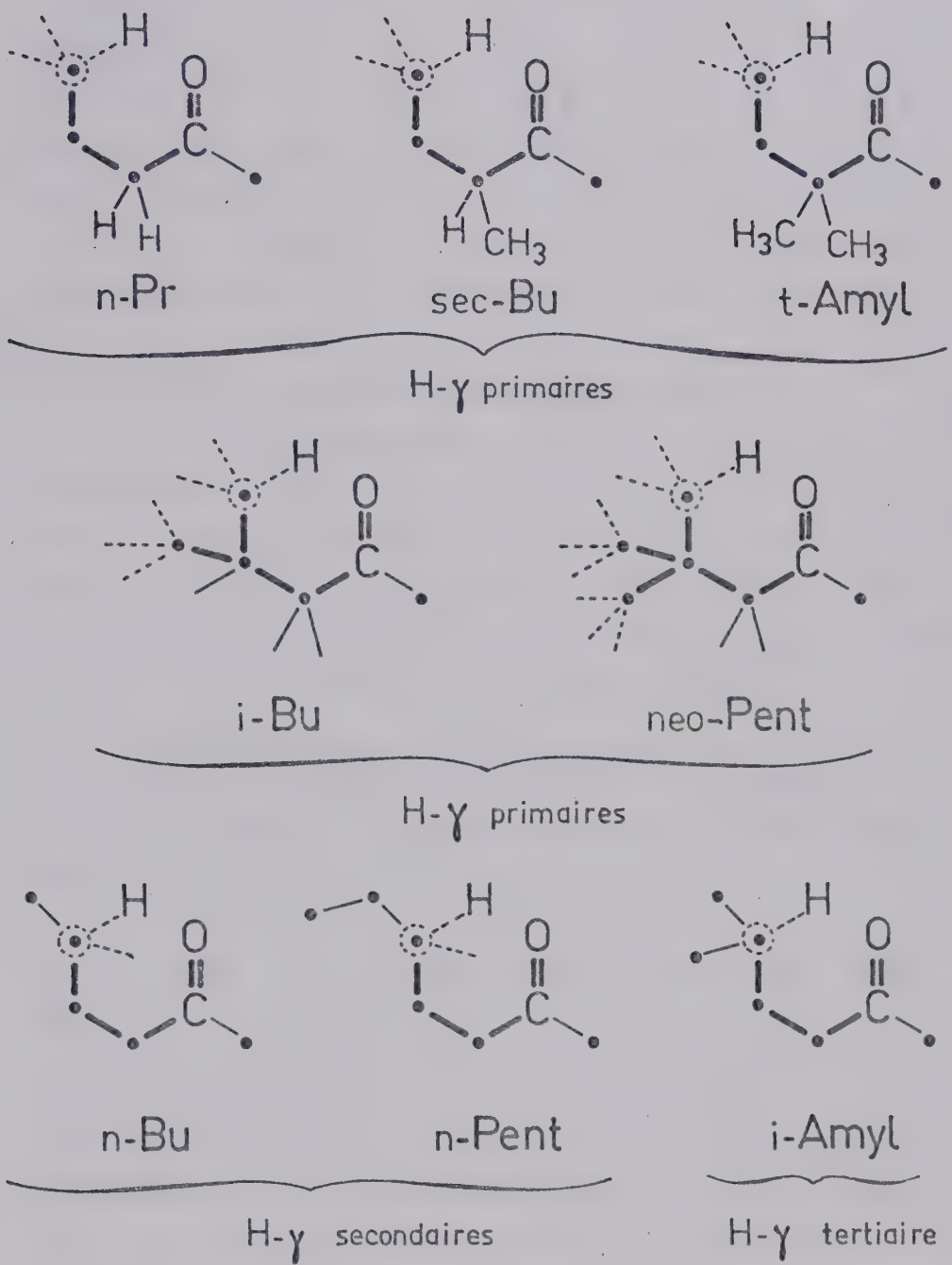


FIG. 30 - Interaction "à travers l'espace" entre un hydrogène γ et le doublet libre de l'oxygène, pour des substituants comportant des hydrogènes γ primaires, secondaires ou tertiaires.

La substitution en β de CO peut être étudiée en prenant la série n-Pr , i-Bu , néo-Pent. Le radical n-Pr possède un CH_3-γ , le radical i-Bu en possède deux, et le néo-Pentyl, trois. La valeur de ΔPI^* correspondant au substituant i-Bu est approximativement le double de celle qui correspond à n-Pr ; en revanche, le radical néo-Pentyl, bien que possédant trois CH_3 en γ de CO produit un abaissement légèrement plus faible que le radical i-Butyl.

Substituants possédant des H-γ secondaires

Les substituants n-Bu et n-Pent possèdent deux H-γ secondaires. Les valeurs de ΔPI^* sont un peu plus élevées pour le n-Pent que pour le n-Bu, aussi bien pour les aldéhydes que pour les cétones, et plus élevées que les valeurs de ΔPI^* des substituants possédant un CH_3-γ , comme n-Pr (bien qu'inférieures à ΔPI^* pour i-Bu).

Substituants possédant un hydrogène-γ tertiaire

i-Amyl - L'abaissement de ce substituant est très élevé et similaire à i-Bu.

De ces différentes remarques, nous pouvons déduire que :

- l'abaissement du PI se produit pour tous les substituants ayant au moins un hydrogène γ ; cet abaissement provient d'une stabilisation supplémentaire de l'ion par rapport à la molécule, pour les produits considérés. Elle est rendue possible grâce à la participation d'un hydrogène γ qui donne à l'ion une structure cyclique à 6 centres.

- le caractère de l'hydrogène γ qui intervient détermine, en grande partie l'importance de ΔPI^*. Un hydrogène tertiaire (ex : i-Amyl) est plus "disponible" pour former un ion cyclique par liaison "à travers l'espace" avec l'oxygène qu'un hydrogène secondaire (ex : n-Bu), et celui-ci plus disponible qu'un hydrogène primaire (ex : n-Pr).

- le nombre d'hydrogènes susceptibles d'interagir avec l'oxygène a une grande importance sur la valeur de ΔPI^*. Pour le substituant i-Bu,par exemple, ΔPI^* est approximativement le double que pour le substituant n-Pr ; pour le néo-Pent, en revanche, l'abaissement du PI est légèrement plus faible que pour i-Bu. En effet,le troisième CH_3-γ ne peut pas interagir avec l'oxygène pour des raisons stériques.

- les atomes en δ de CO prennent également une certaine part à la stabilisation de l'ion moléculaire, comme le prouvent les valeurs de ΔPI^* pour les substituants n-Pent et n-Bu (ΔPI^* (n-Pent) > ΔPI^* (n-Bu)).

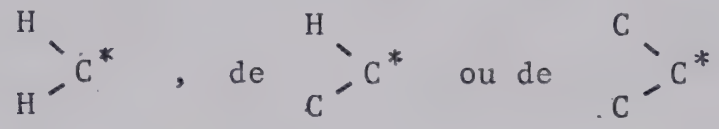
La stabilisation supplémentaire de l'ion par rapport à la molécule existe grâce à l'interaction "à travers l'espace" entre un hydrogène γ et le doublet libre de l'oxygène , site de la charge créée. Cette stabilisation se produit par formation d'un ion de structure cyclique à six centres, et délocalisation de la charge sur le substituant, préférentiellement au voisinage de l'hydrogène γ et du carbone γ .

Une comparaison avec le réarrangement de McLafferty observé en spectrométrie de masse (voir chapitre 1) peut être faite. En effet, les hydrogènes qui subissent le réarrangement de McLafferty, le font d'autant plus facilement que le carbone en γ de CO , auquel ils appartiennent, est substitué , et la réaction est d'autant plus probable que le nombre d'hydrogènes γ est élevé.

Pour les méthylbutylcétones (R_1COMe), par exemple, les ions moléculaires subissent des réarrangements de McLafferty, sauf dans le cas où R_1 = t-Bu, qui ne possède pas d'hydrogène γ . Les ions issus de ce réarrangement sont plus abondants (intensité relative plus grande sur le spectre de masse) dans le cas de R_1 = i-Bu ou n-Bu, et ont une importance moindre pour R_1 = sec-Bu.

6.1.3. Caractère de l'électron arraché

Nous avons vu que l'électron arraché appartient au doublet libre de l'oxygène. La première bande du spectre photoélectronique a permis de déterminer, pour les produits les plus simples, la fréquence d'une vibration excitée de l'ion moléculaire. Cette vibration a été attribuée à la déformation de



suivant le cas, où C est le carbone du groupe carbonyle. Sur le tableau 6.2 , nous portons les valeurs de la fréquence de vibration pour la molécule (69) et pour l'ion moléculaire.

Tableau 6.2

Fréquences de vibration de la molécule et de l'ion

Produit	ν (M) cm^{-1}	ν ($M^{+\cdot}$) cm^{-1}
HCHO	1 167	1 230
Me CHO	1 125	1 220
Et CHO	1 111	1 170
n-Pr-CHO	1 131	1 200
Me CO Me	1 217	1 280
Et CO Me	1 175	1 240
n-Pr-CO-Me	1 171	1 240

Cette fréquence est dans tous les cas supérieure (d'environ 6 %) pour l'ion que pour la molécule. Le caractère de l'électron arraché est donc légèrement anti-liant (voir ch. 2.1) par rapport au carbone du groupe carbonyle.

6.2. EFFETS STRUCTURAUX SUR LE DEUXIEME POTENTIEL D'IONISATION DES ALCOYLCETONES ET DES ALDEHYDES ALIPHATIQUES. NATURE DE L'ELECTRON ARRACHE

6.2.1. Degré de substitution

Lorsque le degré de substitution augmente, par exemple quand on passe de R_1CHO à R_1COMe, la valeur du deuxième potentiel d'ionisation diminue (voir tableaux 4.4 et 4.5). Plus précisément, la différence entre les 2e PI de ces corps décroît lorsqu'on augmente le nombre d'atomes de carbone de R_1 , comme le montre le tableau 6.3.

Tableau 6.3

Diminution du 2e PI avec le degré de substitution

N. d'at. de C de R_1	PI(R_1CHO) - PI(R_1CO Me) (eV)
1	0,69
2	0,31
3	0,27
4	0,24
5	0,23

Pour les trois dernières lignes du tableau 6.3, les valeurs données sont des moyennes calculées sur les isomères. Les faibles différences observées et la vaste zone de recoupement des domaines de S_1 et de S_2 (voir tableaux 4.4 et 4.5) indiquent que pour le 2e PI, le degré de substitution est un effet dont l'importance décroît très rapidement lorsque le nombre d'atomes du produit augmente.

6.2.2. Nombre d'atomes de carbone

Pour les aldéhyles (sous-population S_1) le nombre d'atomes de carbone du substituant est déterminant de la valeur du 2e PI (voir fig. 31). Il n'existe pas de recoupement des différents domaines de variation.

Il en est de même pour les méthylcétones (R_1COMe) dont le 2e PI varie suivant le nombre d'atomes de carbone de R_1 (voir figure 32). Le reste des produits de S_2 est groupé suivant le nombre d'atomes de carbone du substituant le plus grand (Par exemple, le 2e PI de 1' éthyl-i-propylcétone est supérieur à celui de la méthyl-t-butylcétone). Il n'existe pas de recoupement entre les différents domaines de variation à l'exception du cas de la di-t-butylcétone, qui sera discuté par la suite.

Le tableau 6.4 indique la diminution du 2e PI produit par l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de R_1 pour les séries R_1CHO et $R_1CO\ Me$.

Tableau 6.4

Variation du 2e PI avec le nombre d'atomes de carbone du substituant pour des aldéhydes & des cétones

N. d'atomes de C de R_1	Δ2e PI (eV)	
	R_1CHO	$R_1CO\ Me$
1 → 2	0,74	0,36
2 → 3	0,51	0,47
3 → 4	0,39	0,36
4 → 5	0,28	0,27

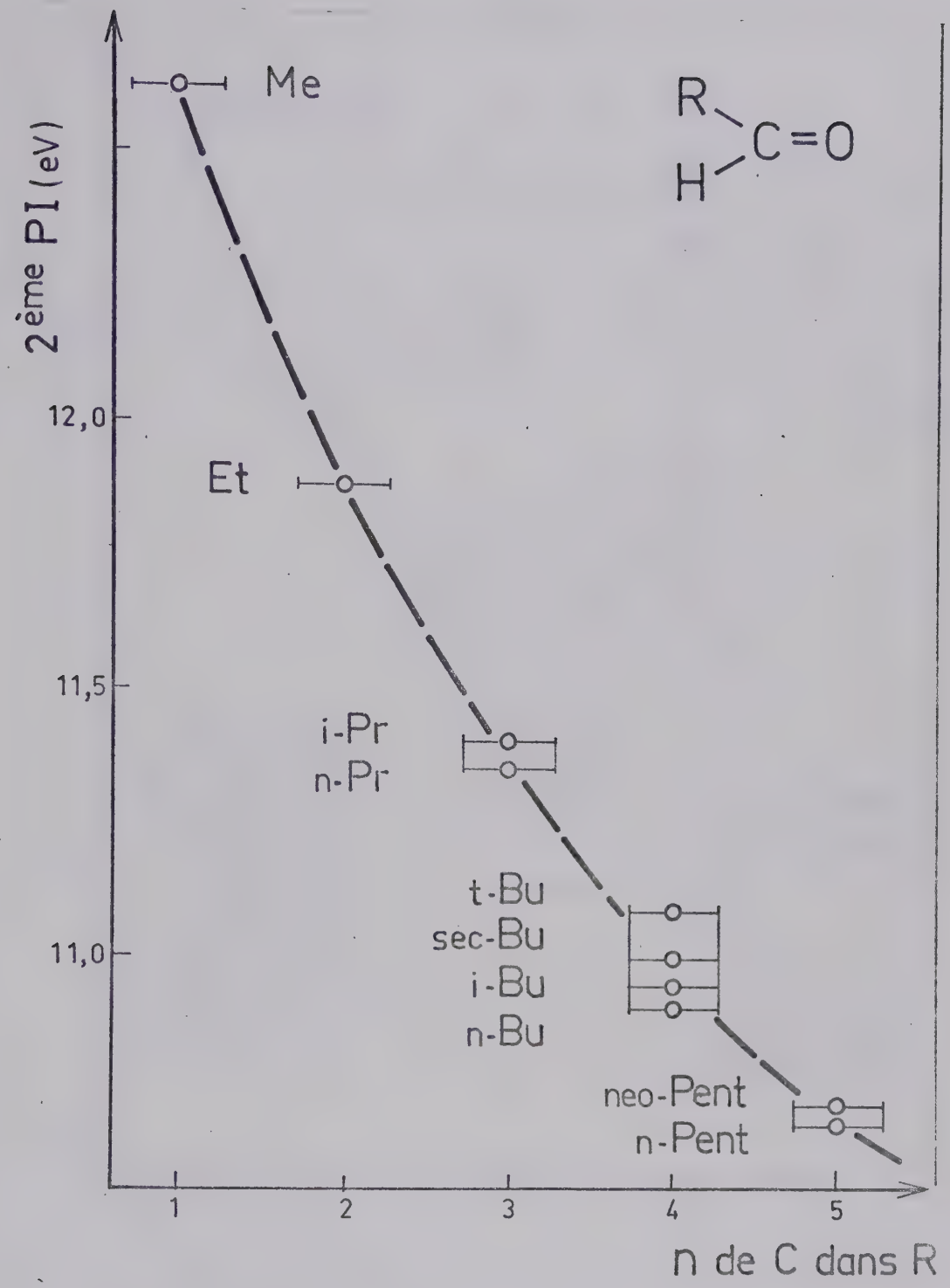


FIG. 31 - Variation du deuxième potentiel d'ionisation avec le nombre d'atomes de carbone du substituant pour les aldéhydes aliphatiques.

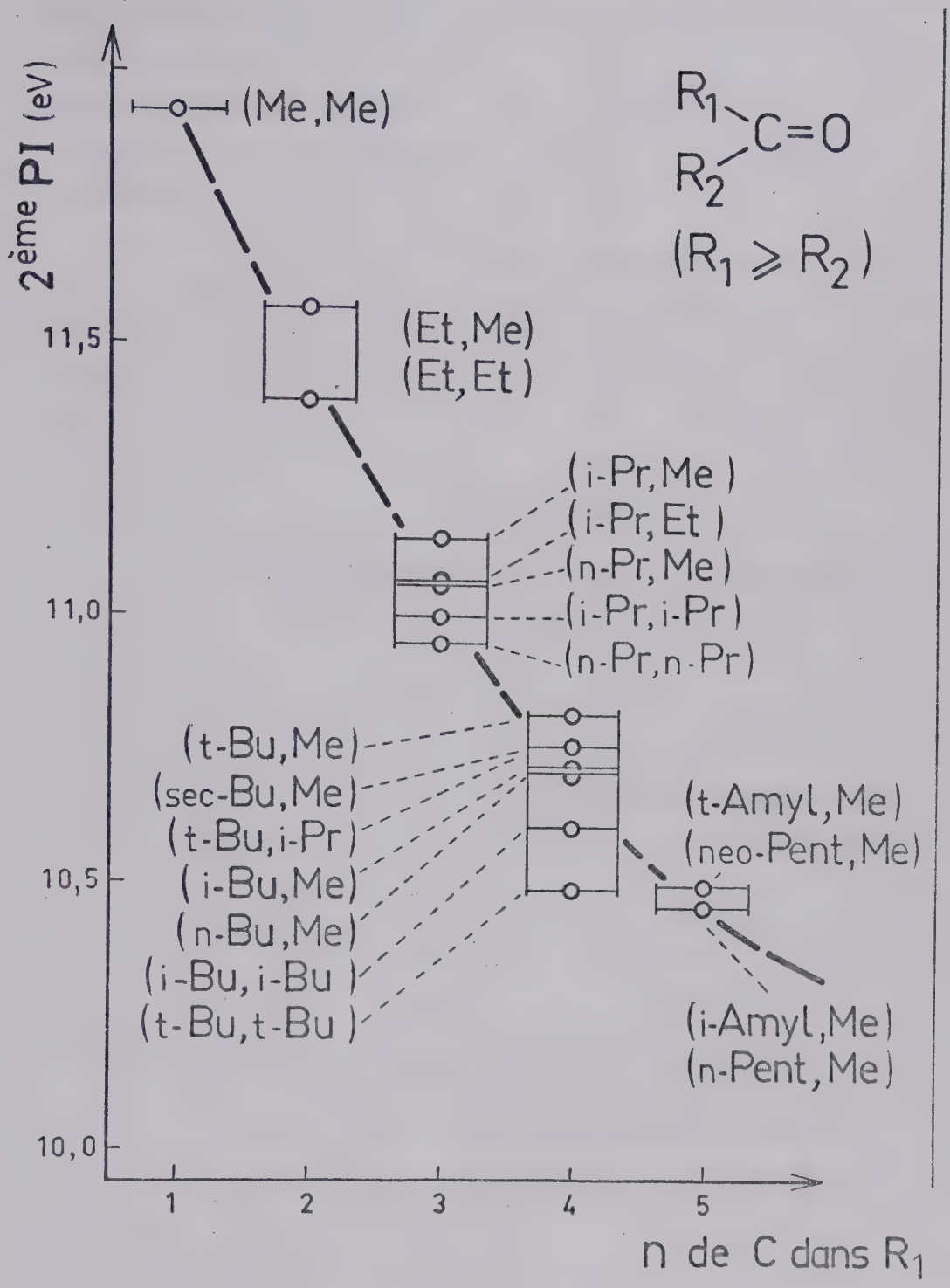


FIG. 32 - Variation du deuxième potentiel d'ionisation avec le nombre d'atomes de carbone du substituant le plus grand pour des alcoylcétones

La variation du deuxième potentiel d'ionisation décroît progressivement lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente (Lorsque l'on passe de l'acétone à la butanone-2, la valeur trouvée, 0,36 eV, semble faible). Cette variation est plus importante pour les aldéhydes que pour les cétones.

Pour illustrer l'importance relative de l'effet du degré de substitution et celui du nombre d'atomes de carbone, nous prenons la série pour laquelle R_2 = i-Pr. Le tableau 6.5 montre la diminution du 2e PI observée dans chaque cas.

Tableau 6.5

Variation du 2e PI pour les produits comportant le substituant i-Pr

H ou R_1	Δ2e PI (eV) i-Pr-CO-(R_1 ou H)
H → Me	0,26
Me → Et	0,07
Et → i-Pr	0,08
i-Pr → t-Bu	0,24

Nous observons que le remplacement de H par Me entraîne une diminution du 2e PI comparable à celle observée lorsqu'on passe de la i-Pr-CO-i-Pr à la t-Bu-CO-i-Pr , ce qui s'explique par le fait que le radical déterminant est maintenant t-Bu. En revanche, lorsqu'on ajoute un carbone au substituant le plus petit, la diminution du 2e PI est faible, et d'autant plus faible que l'autre substituant est grand.

6.2.3. Effets secondaires

Encore faut-il expliquer le fait que le 2e PI de la méthyl-i-propylcétone est supérieur à celui de la méthyl-n-propylcétone, et que pour les produits R_1CHO ou $R_1CO\ Me$, les valeurs des 2e PI, en fonction de R_1 se présentent dans l'ordre : t-Bu > sec-Bu > i-Bu > n-Bu. En comparant les différences entre les 2e PI d'une méthylbutylcétone, par exemple, et de la t-Bu-CO-Me, et les valeurs de ΔPI * discutées dans la section 6.1, nous remarquons que ces différences sont plus faibles mais présentent le même ordre relatif pour les différents produits (sauf dans le cas où R_1 = i-Bu).

Nous en déduisons que l'interaction "à travers l'espace" observée pour le 1er PI, entre le substituant, par l'intermédiaire d'un hydrogène-γ , et le doublet libre de l'oxygène (voir 6.1.2.) peut aussi avoir une influence sur la valeur du deuxième potentiel d'ionisation. Celle-ci est moins importante que dans le cas du premier potentiel d'ionisation et ne peut expliquer à elle seule les divergences entre les 2e PI des différentes méthylbutylcétones.

En effet, si nous comparons les valeurs des 2e PI de la t-Bu-CO-Me et i-Bu-CO-Me (10,81 et 10,71 eV respectivement), nous pouvons penser que la différence provient principalement de cette interaction à travers l'espace. En revanche, la valeur de 10,70 eV pour le 2e PI de la n-Bu-CO-Me indique que si cette interaction existe, il y a un deuxième effet secondaire qui diminue le PI par rapport à celui de la t-Bu-CO-Me.

Nous attribuons cette diminution à la différence de stabilité relative des molécules ; la chaleur de formation standard de la molécule de n-Bu-CO-Me est plus élevée que celle de la t-Bu-CO-Me (voir tableau 5.1) ce qui entraîne un potentiel d'ionisation observé plus bas, si les ions ont des stabilités similaires.

Le même raisonnement s'applique dans le cas du couple n-Pr-CO-Me et i-Pr-CO-Me ; pour les méthylcétones pour lesquelles le deuxième substituant possède cinq atomes de carbone, les effets secondaires sont atténués à cause d'une certaine "inertie" du système face aux changements de structure.

Nous remarquons qu'il serait hasardeux de tirer des conclusions quantitatives indiquant l'influence des derniers facteurs analysés (interaction "à travers l'espace" et stabilité moléculaire) du fait que les différences entre les valeurs des 2e PI pour les isomères ne sont pas beaucoup plus grandes que l'erreur expérimentale (0,01 - 0,02 eV).

Cas de la di-t-butylcétone

La stabilité moléculaire de ce produit est diminuée par l'interaction des deux groupes tertiaires. En effet, la chaleur de formation standard de la molécule est 0,12 eV plus élevée que celle de la di-i-butylcétone ; le 2e PI peut donc être diminué de cette valeur si cet encombrement stérique n'a pas lieu dans l'ion.

D'après les 2e PI des produits : t-Bu-CO-Me et t-Bu-CO-i-Pr (10,81 et 10,75 eV respectivement), nous déduisons que la valeur espérée pour la di-t-butylcétone est de 10,72 eV approximativement. Par ailleurs, les 2e PI des produits i-Bu-CO-Me et i-Bu-CO-i-Bu sont 10,71 et 10,60 eV respectivement. Nous observons que le remplacement d'un substitutant t-Bu par i-Bu abaisse le 2e PI de 0,10 eV environ.

De ceci on déduit que la valeur espérée pour la di-t-butylcétone est encore de 10,70 eV environ. Or, le potentiel observé est : 10,48 eV. Nous en concluons que l'ion moléculaire de ce produit possède une stabilité relative élevée par rapport à celle de la molécule et que sa structure est certainement différente.

6.2.4. Nature de l'électron arraché

Pour le formaldéhyde, il est accepté (70) que le deuxième électron arraché (2è PI = 14,10 eV) appartient à l'orbitale π . Pour l'acétone, des calculs ont été faits (71) et le deuxième électron arraché a été interprété comme étant un électron π par analogie avec le formaldéhyde.

Cependant, nos résultats sur les 2e PI des cétones, indiquent que l'influence du nombre d'atomes de carbone des substituants n'est pas additive ; c'est le substituant le plus grand qui détermine en grande partie la valeur du PI et il est difficile de concevoir le 2e PI comme correspondant au départ d'un électron issu du foyer de la molécule $\geq C = O$.

Par ailleurs, l'influence de l'interaction entre le substituant et l'atome d'oxygène observée indiquerait qu'il s'agit plutôt d'un électron σ d'une liaison C - C. Ceci est en accord avec l'influence de la stabilité de la molécule observée sur le 2e PI, puisqu'il est possible d'envisager des changements de structure lors de l'ionisation (au contraire de ce qui se produit lors de la première ionisation où l'électron arraché est un électron non liant).

6.2.5. Structure vibrationnelle

La structure vibrationnelle de deux produits, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde a pu être résolue. Pour le formaldéhyde, la fréquence de vibration observée pour l'ion est de 1240 cm^{-1} . Ainsi, du fait de l'arrachement de l'électron π , la fréquence de la vibration "stretching" du $\geq C = O$, qui pour la molécule est de 1744 cm^{-1} (72), a été très abaissée.

Pour l'acétaldéhyde, la fréquence de vibration de l'ion est de l'ordre de 1340 cm^{-1} . Pour la molécule, le mode de vibration de déformation de $\begin{matrix} H \\ C \end{matrix} \geq C^*$ a une fréquence

de 1370 cm^{-1} et la fréquence de "stretching" du $\rangle C = O$ est de 1760 cm^{-1} (73). La fréquence de vibration observée pour l'ion peut donc être interprétée comme provenant soit de la déformation de $\overset{H}{C}\rangle C^{*}$ (abaissement de la fréquence dû à l'arrachement d'un électron liant), soit de l'excitation du mode "stretching" de C = O (variation importante de la fréquence de vibration produite par l'arrachement d'un électron très liant). Dans le premier cas, l'électron correspondrait à une orbitale σ appartenant probablement à la liaison C - C) et dans le second à l'orbitale π du CO.

Si pour le formaldéhyde il est clair que le deuxième électron arraché appartient à l'orbitale π , les effets de structure étudiés et notamment la non-additivité de l'influence du nombre d'atomes de carbone du substituant, semblent indiquer que pour les produits plus complexes, l'électron appartient à une orbitale σ(C - C). La nature du deuxième électron arraché serait donc modifiée par la présence de liaisons C - C .

C O N C L U S I O N

La technique d'impact électronique donne des résultats satisfaisants pour la mesure du premier potentiel d'ionisation des alcoylcétones étudiées. Un spectromètre de masse conventionnel peut être utilisé pour obtenir la courbe d'efficacité d'ionisation, si on utilise la méthode de la dérivée seconde pour en déduire le potentiel d'ionisation. Afin de rendre cette expérience plus performante, il serait souhaitable d'utiliser un système de couplage spectromètre de masse-calculateur, qui permettrait l'obtention des différentes courbes à partir de grandeurs physiques. Une étude est en cours actuellement dans le laboratoire.

Cependant, les résultats obtenus ne peuvent être attribués à une transition de l'état fondamental de la molécule vers un état énergétique déterminé de l'ion (En général, la valeur trouvée dépendra fondamentalement de la complexité de la molécule, ainsi que de la nature de l'électron arraché). La spectroscopie photoélectronique, en revanche, est une technique qui permet de faire la distinction entre le potentiel adiabatique et le potentiel vertical.

Nos résultats sur les potentiels d'ionisation et d'apparition nous ont permis de calculer les chaleurs de formation standard des ions moléculaires et des ions fragments issus de la coupure de liaison en α de CO pour une série d'alcoylcétones.

Nous avons déterminé l'énergie d'activation de ces réactions compétitives et estimé le "kinetic shift" dans chaque cas. Ce "kinetic shift" est négligeable ou peu important,

suivant la complexité de l'ion moléculaire, lorsqu'il s'agit de la réaction de plus faible énergie d'activation ; il est important, au contraire, pour la réaction d'énergie d'activation plus élevée, et augmente avec celle-ci, ainsi qu'avec le nombre de degrés de liberté de la molécule, comme le prévoit la théorie du quasi-équilibre. La valeur élevée du "kinetic shift", dans ce deuxième cas est attribuée, en grande partie, à la compétitivité des deux réactions. Le calcul des constantes de vitesse de fragmentation de l'ion moléculaire de la butanone-2, pour les deux réactions étudiées, permet de confirmer ces observations.

Nous avons mesuré le premier et le deuxième potentiel d'ionisation d'une vaste population de produits carbonylés aliphatiques par spectroscopie photoélectronique. Le premier potentiel d'ionisation de ces composés correspond à l'arrachement d'un électron du doublet libre de l'oxygène, dont le caractère est légèrement anti-liant par rapport à l'atome de carbone du groupe carbonyle.

La diminution du premier potentiel d'ionisation dépend du degré de substitution sur le foyer de la molécule $\rangle C = O$. Pour les aldéhydes aliphatiques, l'effet inducteur du substituant exerce une grande influence sur la valeur de ce potentiel d'ionisation. Pour les alcoylcétones, les deux substituants exercent une influence additive.

Pour les composés qui possèdent un substituant (au moins) comportant un ou plusieurs hydrogènes en γ de CO, à ces deux effets, se superpose un effet secondaire appelé interaction "à travers l'espace". Cette interaction entre un hydrogène γ et le doublet libre de l'oxygène entraîne la formation d'un ion moléculaire de structure cyclique à six centres qui permet une plus grande délocalisation de la charge créée. La stabilisation supplémentaire de l'ion par

rapport à la molécule qui en résulte, est d'autant plus grande que le carbone γ est plus substitué et que le nombre d'hydrogènes γ est plus élevé.

Une analogie avec le réarrangement de McLafferty observé pour ces composés en spectrométrie de masse est établie. Cette interaction "à travers l'espace" pourrait également exister pour d'autres types de composés organiques possédant des groupes fonctionnels insaturés et subissant donc cette réaction de réarrangement (exemples : éthers, acides, amides, etc.). L'étude de ces composés par spectroscopie photoélectronique devrait permettre de mettre cette interaction en évidence.

La valeur du deuxième potentiel d'ionisation des aldéhydes aliphatiques dépend du nombre d'atomes de carbone du substituant. Pour les alcoylcétones, c'est le substituant le plus grand qui exerce une influence déterminante sur cette valeur. Cet effet, et l'interaction "à travers l'espace" observée aussi dans la mesure de ce deuxième potentiel d'ionisation, ont permis de conclure que, si pour le formaldéhyde l'électron arraché correspondant appartient à l'orbitale π , pour les produits comportant des substituants importants il semblerait que le deuxième électron arraché provient d'une orbitale $\sigma(C - C)$.

Une inversion dans l'ordre des orbitales est à envisager lorsque l'on passe du formaldéhyde aux homologues supérieurs.

Les connaissances sur ce genre de produits, comportant le groupe carbonyle, seraient enrichies par l'étude de composés possédant un doublet libre et d'autres sites riches en électrons, comme par exemple les composés carbonylés halogénés en γ ou les cétones β éthyléniques.

B I B L I O G R A P H I E

(1) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D.H. WILLIAMS, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day Inc., San Francisco, California, p. 134 (1967).

(2) R. G. COOKS, A.N.H. YEO et D.H. WILLIAMS, Org. Mass Spectrom., 2, 985 (1969).

(3) Ref. 1, p. 155.

(4) F.W. McLAFFERTY et W.T. PIKE, J. Am. Chem. Soc., 89, 5953 (1967).

(5) G. EADON, J. DIEKMAN et C. DJERASSI, J. Am. Chem. Soc., 91, 3986 (1969).

(6) A.N.H. YEO et D.H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 93, 395 (1971).

(7) G. SPITELLER et M. SPITELLER-FRIEDMANN, Monatsh., 95, 257 (1964).

(8) M. KRAFT et G. SPITELLER, Org. Mass Spectrom., 2, 541 (1969).

(9) D.H. WILLIAMS et I. HOWE, "Principles of Organic Mass Spectrometry", McGraw-Hill Book Company (U.K.) Limited, London, p. 110-116 (1972).

(10) C.R. BRUNDLE et M.B. ROBIN, dans "Determination of structures by Physical Methods", vol. 3, F.C. NACHOD, ed., J.J. ZUCKERMAN, Ac. Press, N.Y., p. 14 (1971).

(11) T. KOOPMAN, Physica (The Hague), 1, 104 (1933).

(12) H. EHRHARDT, F. LINDER et T. TEKAAT dans "Advances in Mass Spectrometry", vol. 4, E. KENDRICK, ed., The Institute of Petroleum, London, p. 705-712 (1968).

(13) I. HOWE et D.H. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 91, 7137 (1969).

(14) A.D. BAKER, D.P. MAY et D.W. TURNER, J. Chem. Soc. (B) 22 (1968).

(15) F.W. McLAFFERTY, T. WACHS, C. LIFSHITZ, G. INNORTA et P. IRVING, J. Am. Chem. Soc., 92, 6867 (1970).

(16) A.D. BAKER et D. BETTERIDGE, "Photoelectron Spectroscopy", Chemical and analytical aspects, Pergamon Press, G.B., p. 51 (1972).

(17) H.M. ROSENSTOCK, M.B. WALLENSTEIN, A.L. WHARHAFTIG et H. EYRING, Proc. Natl. Acad. Sci., Washington, 38, 667 (1952).

(18) Ref. 9, p. 53.

(19) H.M. ROSENSTOCK et M. KRAUSS, "Mass Spectrometry of Organic Ions", F.W. McLAFFERTY, ed., Acad. Press, New-York, N.Y., Ch. 1 (1963).

(20) H.M. ROSENSTOCK, "Advances in Mass Spectrometry", vol. 4, E. KENDRICK, ed., The Institute of Petroleum, London, p. 523-545 (1968).

(21) A.G. HARRISON, "Topics in Organic Mass Spectrometry", A.L. BURLINGAME, ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, N.Y., p. 127 (1970).

(22) Ref. 9, p. 76.

(23) Ref. 19, Ch. IV.

(24) M.B. WALLENSTEIN et M. KRAUSS, J. Chem. Phys., 34, 929 (1961).

(25) W.C. PRICE, Chem. Rev., 41, 257 (1947).

(26) P.G. WILKINSON, J. Mol. Spectrosc., 6, 1 (1961).

(27) W.R.S. GARTON, Advan. At. Mol. Phys., 2, 93 (1966).

(28) A.J.C. NICHOLSON, J. Chem. Phys., 29, 1312 (1958).

(29) P.T. SMITH, Phys. Rev., 36, 1293 (1930).

(30) M.B. KOFFEL et R.A. LAD, J. Chem. Phys., 16, 420 (1948)

(31) E.M. CLARKE, Can. J. Phys., 32, 764 (1954).

(32) R.E. FOX, W.M. HICKAM, D.J. GROVE et T. KJELDAAS, Jr., Rev. Sci. Instr., 26, 1101 (1955).

(33) J.W. WARREN, Nature, 165, 810 (1950).

(34) R.E. HONIG, J. Chem. Phys., 16, 105 (1948).

(35) F.P. LOSSING, A.W. TICKNER et W.A. BRYCE, J. Chem. Phys., 19, 1254 (1951).

(36) V.H. DIBELER et R.M. REESE, J. Research Natl. Bur. Standards, 54, 127 (1955).

(37) L.G. SMITH, Phys. Rev., 51, 263 (1937).

(38) A.F. BARFIELD et A.L. WAHRHAFTIG, J. Chem. Phys., 41, 2947 (1964).

(39) J.D. MORRISON, (a) J. Chem. Phys., 21, 1767 (1953) ;

(b) " 22, 1219 (1954).

(40) J.D. MORRISON, J. Chem. Phys., 39, 200 (1963).

(41) R.E. WINTERS, J.H. COLLINS et W.L. COURCHENE, J. Chem. Phys., 45, 1931 (1966).

(42) S.D. WORLEY, Chem. Rev., 71, n° 3, p. 295-314 (1971).

(43) Ref. 10, Ch. 1.

(44) J.G. DILLARD, K. DRAXL, J.L. FRANKLIN, F.H. FIELD, J.T. HERRON et H.H. ROSENSTOCK, NSRDS-NBS 26, "Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of formation of Gaseous Positive Ions" U.S., Dept. of Com., Natl. Bur. of Standards, p. 122 et 125 (1969).

(45) E. MURAD et M.G. INGHRAM, J. Chem. Phys., 40, 3263 (1964).

(46) K. WATANABE, T. NAKAYAMA et J. MOTTL, J. Quant. Radiat. Transfer, 2, 369-382 (1962).

(47) F.I. VILESOV et A.N. TERENIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 115, 744 (1957).

(48) F.H. DORMAN, J. Chem. Phys., 42, 65 (1965).

(49) F.H. FIELD et J.L. FRANKLIN, "Electron Impact phenomena and the Properties of Gaseous Ions", Academic Press, New York, p. 28 (1957).

(50) W.A. CHUPKA, J. Chem. Phys., 30, 191 (1959).

(51) Ref. 44, p. 119-128.

(52) B.J. COCKSEY, J.H.D. ELAND et C.J. DANBY, J. Chem. Soc. (B), 790 (1971).

(53) H. HURZELER, M.G. INGHRAM et J.D. MORRISON, J. Chem. Phys., 28, 76 (1958).

(54) B. STEINER, C.F. GIESE et M.G. INGHRAM, J. Chem. Phys., 34, 189 (1961).

(55) J.D. COX et G. PILCHER, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Acad. Press, London, ch. 5 (1969).

(56) D. HARROP, A.J. HEAD et G.B. LEWIS, J. Chem. Thermodynamics, 2, 203 (1970).

(57) P. SELLERS, J. Chem. Thermodynamics, 2, 211 (1970).

(58) J.E. DUBOIS et H. HERZOG, J.C.S. Chem. Comm., 932 (1972).

(59) Ref. 55, p. 164.

(60) J.E. DUBOIS et D. LAURENT, Compt. Rend., 265 C, 780 (1967) ; 266 C, 608 (1968) ; 268 A, 405 (1969).

(61) J.K. NICKERSON, K.A. KOBE et J.J. McKETTA, J. Phys. Chem., 65, 1037 (1961).

(62) Ref. 21, p. 139-161.

(63) Ref. 44, p. 29, 38, 45 et 51.

(64) F.P. LOSSING et G.P. SEMELUK, Canadian J. of Chem., 48, 955 (1970).

(65) E. O'NEAL et S.W. BENSON, J. Chem. Phys., 36, 2196 (1962).

(66) B.W. LEVITT et L.S. LEVITT, Chem. & Ind., 724 (1972).

(67) R.W. TAFT, Jr., "Steric Effects in Organic Chemistry", M.S. NEWMAN, ed., John Wiley & Sons, Inc., ch. 13, p. 601 (1956).

(68) P. MASCLET, D. GROSJEAN, G. MOUVIER et J.E. DUBOIS, "J. Ph. Elec. Spectrosc. and Rel. Phenom.", à paraître.

(69) D. WELTI, "Infrared Vapour Spectra", Heyden & Son Ltd, G.B. (1970).

(70) A.D. BAKER, C. BAKER, C.R. BRUNDLE et D.W. TURNER, "Intern. J. Mass Spect. Ion Phys., 1, 285 (1968)

(71) M.D. NEWTON, F.P. BOER et W.N. LIPSCOMB, J. Am. Chem. Soc., 88, 2367 (1966).

(72) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. III, Van Nostrand, New York, p. 612 (1966).

(73) Ref. 69, spectre n° 152.